HAL
open science

Durabilité des miroirs pour l'énergie solaire à concentration : étude des modes de vieillissement

Coralie Avenel

To cite this version:

Coralie Avenel. Durabilité des miroirs pour l'énergie solaire à concentration : étude des modes de vieillissement. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2018. Français. NNT : 2018CLFAC035 . tel-02009967

HAL Id: tel-02009967

https://theses.hal.science/tel-02009967

Submitted on 6 Feb 2019

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

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

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Chimie

Par Coralie AVENEL

Durabilité des Miroirs pour l'Énergie Solaire à Concentration : Étude des Modes de Vieillissement

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 16 Octobre 2018 :

Rapporteurs :	Jean-François CHAILAN	Professeur des Universités
	Yves JOURLIN	Professeur des Universités
Directeurs de thèse :	Jean-Luc GARDETTE	Professeur des Universités
	Olivier RACCURT	Docteur (HDR)
Examinateurs :	Audrey SOUM-GLAUDE	Ingénieur de Recherche
	Geneviève CHADEYRON	Professeur des Universités
Encadrante :	Sandrine THERIAS	Directrice de Recherche

préparée au sein des :
Laboratoire POlymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces (POPPI)
de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)
Laboratoire des Systèmes Solaires Thermodynamiques (L2ST)
du Comissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA)

Remerciements

Je remercie tout d'abord le CEA et l'ICCF pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de leurs laboratoires, ainsi que la région Auvergne pour le co-financement de cette thèse.

Merci à Séverine et Valérie pour m'avoir formée à l'utilisation du MEB et de l'EDX et pour leur aide précieuse lors de mes premières analyses. Quel soulagement d'avoir terminé sans toucher la tête polaire !

Merci à Claire pour tous les essais et mesures qu'elle a menés pour moi au sein de l'ICCF, qui m'ont permis d'ajouter un bon nombre d'échantillons à la campagne expérimentale, et pour son accueil lors de mes passages à Clermont.

Je remercie sincèrement les équipes de l'université de Corse et du laboratoire PIMENT pour leur collaboration au sein du projet DURASOL, pour leur investissement en temps et en énergie afin d'exposer des échantillons sur leurs sites malgré toutes les difficultés rencontrées. Je remercie tout particulièrement Jérôme Vigneron pour le suivi consciencieux qu'il a réalisé, permettant ainsi une belle valeur ajoutée à ce manuscrit, ainsi que pour son accueil lors de mes deux séjours sur l'ile de la Réunion.

Je voudrais chaleureusement remercier mes directeurs de thèse, Jean-Luc Gardette et Olivier Raccurt, ainsi que Sandrine Therias, pour leur implication sans faille dans cette thèse malgré l'éloignement géographique et thématique de l'équipe clermontoise et les divers aléas survenus au cours de trois années mouvementées. Leur encadrement d'une grande qualité ainsi que leurs apports scientifiques riches d'enseignements m'ont permis d'élever ce travail à un niveau scientifique inespéré au début de ces travaux, toujours dans une atmosphère de travail agréable et bienveillante. Je les remercie également pour la relecture méticuleuse de ce manuscrit tout au long de l'été.

Un grand merci à mes collègues de Puma 3 pour leur bonne humeur, leurs conseils et toute la convivialité qui règne dans ce bâtiment, entre autres exprimée lors des multiples petits-déjeuners et pots en l'honneur de tout ce qui se doit d'être célébré. Je remercie plus particulièrement tous les membres qui se sont succédés au sein de l'équipe Durabilité : Olivier, Angela, Christine, Philémon, Julien, Anne-Claire et Estelle. Bon courage aux survivantes pour la suite !

Je remercie Florent, l'incarnation du calme, pour avoir supporté mes bêtises pendant deux longues années de cohabitation au bureau 114.

Merci à Hélène pour avoir retenu mon prénom, au bout d'un an certes, mais cet effort ne sera pas oublié ! Merci également pour nos discussions ponctuelles mais qui comptent triple (il est difficile de s'échapper de ton bureau une fois entré), et ton tact légendaire qui m'a bien fait rire.

Merci à Anne-Claire pour sa gentillesse, la garde de chat, toutes les sorties, soirées et les jeux de rôles (je tape !) qui dureront encore longtemps j'espère, ses jolies photos de ma jument et le film de ma soutenance…

Merci à Fabien pour être lui-même, d'un soutien moral qu'il faut apprendre à apprécier mais qui, au final, m'a bien amusée ; son initiation au monde mystérieux de la musique métallique qui s'écoute dans l'ordre, les yeux fermés et en déconnection totale du monde ; ses avis tranchés parfois tranchants… Bref, son côté ours. Désolée pour les demi crises cardiaques que je t'ai causées à chaque changement de couleur !

Merci à Romain pour sa rapidité et sa dextérité dans l'installation de centrales d'acquisition, la pose millimétrée de thermocouples, son sourire et son honnêteté, son audace sur les sujets sensibles (mais qui a encore piqué la cafetière ?), ses blagues et jeux de mots en concurrence féroce avec les miens, et surtout pour son soutien moral précieux dans les heures les plus sombres. Miaou !

Je remercie Bertrand pour son aide inestimable lors de la conception d'un support magique pour tenir les miroirs, la plus belle tranchée de Provence, ses chants et miaulements dans la halle technique (toujours plus agréables que les séances de disqueuse), pour ne jamais être venu en parler dans cinq minutes, les sorties et soirées, et enfin pour le prêt de sa maison « Halloween » lors des festivités post-soutenance.
Il est où Bertrand ?

Je remercie très sincèrement Angela pour m'avoir formée à l'utilisation des équipements de mesures et des enceintes, pour les mesures qu'elle a réalisées pour moi lorsque le temps venait à me manquer, pour avoir répondu à mes questions toujours dans la bonne humeur et avec beaucoup de gentillesse, pour son soutien et toutes nos discussions, ainsi que pour m'avoir accueillie dans son bureau durant deux années pleines d'émotions.

Je remercie Gaëlle pour avoir partagé avec moi le joyeux bureau 212 lors cette troisième année de thèse parfois moins joyeuse, le plaisir d'envoyer un article ou un chapitre « fini », la tristesse lorsque les corrections reviennent, le challenge MT180, avoir ri à mes blagues douteuses 99 % du temps, les sorties et jeux de rôles, les séances d'imitation de chouette exaspérant les bureaux voisins, les déguisements d'Halloween dont les photos ont marqué les mémoires de manière inattendue... Merci également pour ton soutien mathématique et informatique, sans lesquels mes petits programmes de calcul de facteurs d'accélération et autres n'auraient pas si bien tourné ni si rapidement !

Outre l'aspect direction de thèse, je remercie sincèrement Olivier pour tout ce qu'il m'a apporté sur un plan personnel : des découvertes musicales et cinématographiques étranges, des lectures passionnantes dont la première édition de Donjons & Dragons ou encore les nouvelles de Lovecraft, nos discussions qui m'ont ouvert un autre point de vue sur le monde qui nous entoure, nos moments d'humour, nos réflexions sérieuses, ses lubies scientifiques ou psycho-sociales du moment, ses anecdotes de la vraie vie de chercheur et des gens bizarres que l'on y croise, son avis précieux sur mes questions métaphysiques… Merci de m'avoir écoutée et aidée sur chaque problème rencontré (ou que tu m'avais mis entre les pattes !), et d'avoir pris le temps de simplement bavarder pour me redonner du cœur à l'ouvrage.

Je remercie ma mère et mon père pour leur excellente préparation du pot de soutenance, méditée pendant près de trois ans, et leur soutien en toutes circonstances depuis plus de vingt-six ans.

Merci à Ulzane pour les belles balades et les galops à travers champs qui m'ont permis d'évacuer la pression loin du bureau.

Merci à Kynareth pour tous ses câlins ronronnants, sa fonction bouillote, s'être interposée entre l'ordinateur et moi quand il était temps d'aller se coucher… selon ses critères, ainsi que pour m'avoir réveillée en douceur tous les matins, hélas week-end inclus.

« Quand on cherche, on trouve généralement quelque chose,
mais ce n'est pas toujours exactement ce qu'on voulait.
Ce fut ce qui se passa en l'occurence. »

John R. R. Tolkien

« Les gens se prétendent volontiers affamés de vérité,
mais ils la trouvent rarement à leur goût lorsqu'on la leur sert. »

Georges R. R. Martin

« Humanity stands... Before a great problem of finding new raw materials and new sources of energy that shall never become exhausted. In the meantime we must not waste what we have, but must leave as much as possible for coming generations. »

Svante Arrhenius

« L'esprit a autant besoin de livres
qu'une épée de pierre à aiguiser
pour conserver son tranchant. »

Georges R. R. Martin

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements 3
Table des matières I
Nomenclature VI
Introduction 1
Chapitre I Énergie Solaire à Concentration 4
1. L'énergie solaire 4
2. Principe du CSP 5
3. Historique 6
4. Acteurs 8
5. Zones d'implantations des centrales 10
6. Les technologies de centrales CSP 12
6.1. Classements des technologies CSP 12
6.2. Les centrales à réflecteurs cylindro-paraboliques 14
6.3. Les centrales à tour 15
6.4. Les centrales à réflecteurs Fresnel linéaires 17
6.5. Les centrales à réflecteurs paraboliques 17
7. Modèle technico-économique 18
8. Caractéristiques d'un miroir 23
8.1. Propriétés des miroirs 23
8.2. Types de réflectance 23
9. Principales technologies de miroirs 26
9.1. Miroirs verre 26
9.2. Miroirs aluminium 29
9.3. Miroirs polymères 30
10. Conclusion 31
Chapitre II Prédiction de la Durée de Vie 33
1. Introduction sur le vieillissement accéléré 33
2. Vieillissements accélérés appliqués aux miroirs 37
2.1. Température constante 37
2.2. Cycle thermique 38
2.3. Chaleur humide 38
2.4. Condensation 39
2.5. Cycle thermique avec condensation 39
2.6. Humidité gelée 39
2.7. Photochimique 40
2.8. Photochimique avec humidité 41

2.9. Photochimique avec eau liquide 42
2.10. Brouillard salin 43
2.11. Polluants 43
2.12. Erosion 44
2.13. Abrasion 44
2.14. Normalisation de protocoles spécifiques au CSP 45
2.15. Synthèse 46

3. Dégradations observées et mécanismes proposés dans la littérature 47

3.1. Miroirs verre 47
3.2. Miroirs aluminium 51
3.3. Synthèse 54

4. Méthodologie de prédiction de la durée de vie 55

4.1. Présentation 55
4.2. Analyse de risque 57
4.3. Mécanismes prédominants 58
4.4. Modélisation 59

5. Analyse de risque appliquée aux miroirs solaires 60

5.1. Facteurs de stress 60
5.2. Dégradations potentielles 63

6. Modélisation mathématique des facteurs de stress 67

6.1. Température 67
6.2. Irradiance 71
6.3. Humidité 74
6.4. Autres facteurs de stress 78
6.5. Couplage 79
6.6. Discussion & application aux miroirs 80

Chapitre III Matériaux et Méthodes 83

1. Caractérisations 83

1.1. Préparation des échantillons 83
1.2. Observation macroscopique 84
1.3. Spectrométrie de réflexion 85
1.4. Spectrométrie d'absorption 89
1.5. Colorimétrie 90
1.6. Microscopie optique 90
1.7. MEB et EDX 91

2. Matériaux composant les miroirs 91

2.1. Réflectance spéculaire 92
2.2. Structure 93
2.3. Colorimétrie 97

2.4. Composition des peintures 97
2.5. Synthèse 100

3. Protocoles de vieillissements 101

3.1. Thermique 101
3.2. Photochimique 101
3.3. Chaleur humide 102
3.4. Brouillard salin 102
3.5. Extérieurs 103
3.6. Temps d'essai par miroir 108

Chapitre IV Étude expérimentale 110

1. Méthodes de présentation des résultats 110
2. Température 111

2.1. Observation macroscopique 111
2.2. Réflectance spéculaire 118
2.3. Colorimétrie 120
2.4. FTIR-ATR 123
2.5. Synthèse 124

3. Irradiance 125

3.1. Observation macroscopique 125
3.2. Réflectance spéculaire 131
3.3. Colorimétrie 137
3.4. FTIR-ATR 141
3.5. Synthèse 147

4. Chaleur humide 149

4.1. Observation macroscopique 149
4.2. Réflectance spéculaire 155
4.3. Colorimétrie 157
4.4. FTIR-ATR 157
4.5. Synthèse 158

5. Brouillard salin 159

5.1. Observation macroscopique 159
5.2. Réflectance spéculaire 161
5.3. Colorimétrie 161
5.4. FTIR-ATR 162
5.5. Synthèse 162

6. Extérieurs 163

6.1. Observation macroscopique 163
6.2. Réflectance 169
6.3. FTIR-ATR 171

6.4. Synthèse 172

7. Corrélations entre les vieillissements accélérés – extérieurs 173
8. Comparaison des résultats à la littérature 175
9. Conclusions générales 176

Chapitre V Modélisation 179

1. Détermination des paramètres cinétiques 179

1.1. Énergie d'activation 179
1.2. Coefficient de Peck et Eyring 183
1.3. Coefficient de Schwarzschild 186

2. Cartographie des sites d'implantation 189

2.1. Description des sites 189
2.2. Détermination des niveaux de stress 192
2.3. Hiérarchisation des facteurs de stress en fonction de leur présence sur les sites d'implantation du CSP 198

3. Prédiction de la durée de vie des miroirs 198

3.1. Température 198
3.2. Humidité 200
3.3. Irradiance 202
3.4. Couplages 204

4. Synthèse 205

Conclusions 207
Perspectives 211
Recommandations pour les études de durabilité 213
Annexes 214
Annexe I. Essais accélérés appliqués aux miroirs 215
Annexe II. Protocole de traitement des spectres FTIR-ATR 220
Annexe III. Spectres FTIR-ATR et EDX 221
Annexe IV. Équipements de vieillissement 231

1. Support d'échantillons 231
2. Enceintes de température 231

2.1. Venticell 231
2.2. Nabertherm 232
2.3. VTU 60/60 232

3. Enceintes de chaleur humide 233

3.1. VC0018 233
3.2. WKL 100/40 233
3.3. LHU-114 234

4. Enceintes d'irradiance 234

4.1. Sepap 12/24 234
4.2. Suntest XXL+ 235
4.3. UV5X 236

5. Brouillard salin 239

Annexe V. Spectres ATR 241

1. Température 242
2. Irradiance 244
3. Chaleur humide 250
4. Brouillard salin 251
5. Extérieur 252

Annexe VI. Impact des grandeurs effectives sur la prédiction de durée de vie ..256
Références Bibliographiques 258
Durabilité des Miroirs pour l'Énergie Solaire à Concentration : Étude des Modes de Vieillissement 273
Durability of Mirrors for Concentrating Solar Power: Study of Aging Modes ..273

Nomenclature

Les abréviations sont détaillées dans la table ci-dessous. La nationalité des organismes de recherche est précisée entre parenthèses.

Table des abréviations

Abréviation	Signification
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
AM1.5	Air Mass 1,5 (spectre solaire standard)
ARTA	Absolute Reflectance and Transmittance Analyser
CASS	Copper Accelerated Salt Spray
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (France)
CENER	Centre National des Energies Renouvelables (Espagne)
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Espagne)
CNR	National Research Council (Italie)
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique (France)
CPV	Concentrated Photovoltaïque
CSP	Concentrating Solar Power
D&S	Devices & Services Company
DH	Damp Heat test / chaleur humide
DLR	Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt (Allemagne)
DOE	Department of Energy (États-Unis)
DNI	Direct Normal Irradiance / rayonnement direct
EDF	Électricité De France
EMMA	Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration
FTIR-ATR	spectroscopie d'absorption infrarouge en réflexion totale atténuée
IEA	International Energy Agency / agence internationale de l'énergie
INES	Institut National de l'Énergie Solaire (France)
ISO	Organisation internationale de normalisation

Abréviation	Signification
LCOE	average lifetime levelised cost of electricity generation
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Portugal)
MEBT	Microscopie électronique à balayage par transmission
MISP	Masdar Institute Solar Platform
NREL	National Renewable Energy Laboratory (États-Unis)
NSS	Neutral Salt Spray
OTAN	Organisation du Traité de l'Atlantique Nord
PET	polyéthylène
PIMENT	Laboratoire de Physique et Ingénierie Mathématique pour l'Energie l'environnemeNt et le bâtimenT (France)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PROMES	PROcédés, Matériaux et Énergie Solaire (France)
PSA	Plataforma Solar de Almeria (Espagne)
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène / Téflon
PV	Photovoltaïque
PVB	polyvinyle butyral
PVDF	polyfluorure de vinylidène
SEGS	Solar Energy Generating Systems
SERI	Solar Energy Research Institute (États-Unis)
SHCP	Solar Heating & Cooling Programme
SolarPACES	Solar Power And Chemical Engineering System
UAWS	Ultra Accelerated Weathering System
UV	Ultraviolets

Table des lettres romaines

Symbole	Unité	Signification	Symbole	Unité	Signification
A	-	facteur d'accélération global	N	-	nombre de cycles
a_i	-	facteur d'accélération partiel du stress i	n	-	coefficient de Peck
abs	-	absorbance au maximum de la bande	p	-	coefficient de Schwarzschild
B, C	-	constantes	P_O	-	probabilité d'occurrence
D	$MJ.m^{-2}$	Dose	P_D	-	probabilité d'échapper à la détection
b, m	-	constante dépendant du matériau	R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$ eV/K	constante des gaz parfaits ou de Boltzmann
c_i	$mol.L^{-1}$	concentration en composé i	R_D	$mol.h^{-1}$	taux de dégradation (ou de réaction)
E_a	$J.mol^{-1}$ or eV	énergie d'activation thermique	HR	%	humidité relative
F_T	-	fonction dépendante de la température	RPN	-	risque
freq	-	fréquence des cycles	S	-	sévérité
G	-	brillance	T	K	température
I	$W.m^{-2}$	irradiance	t	h	temps
I_0	$W.m^{-2}$	intensité optimale	t_f	h	temps à la défaillance
K	-	paramètre	UV	$W.m^{-2}$	ultraviolets
k	h^{-1}	constante cinétique			

Table des lettres grecques

Symbole	Unité	Signification
α	-	absorbance
β	%	coefficient d'Eyring
γ	h^{-1}	facteur de fréquence
Δ	-	écart entre la valeur à un instant donné et la valeur initiale
η	-	ordre partiel de réaction
θ_{inc}	°	angle d'incidence
θ_{ref}	°	angle de réflexion
λ	nm	longueur d'onde
ρ	-	réflectance
ρ_s	%	réflectance spéculaire
τ	-	transmittance
Φ_i	$J.s^{-1}$	flux incident
Φ_r	$J.s^{-1}$	flux irradiant
φ	°	demi-angle d'acceptance

Table des indices

Indice	Signification
ch	stress chimique
eff	grandeur effective
max	maximum
min	minimum
moy	moyenne
s	valeur associée au site
t	valeur associée au test accéléré
w	relatif à l'eau liquide

Introduction

Le contexte mondial actuel d'augmentation de la demande énergétique associée à l'épuisement des ressources fossiles et à une prise de conscience de l'impact de leur consommation sur l'environnement a conduit à l'accélération du développement des énergies décarbonées. Parmi celles-ci, l'énergie solaire représente une ressource inépuisable puisque la consommation énergétique mondiale annuelle correspond à seulement une heure de rayonnement solaire incident sur la surface du globe. Les technologies basées sur la concentration du rayonnement solaire pour la production d'énergie, dont fait partie le CSP (Concentrating Solar Power), ont connu un fort développement technologique depuis plus d'une trentaine d'années. Le principe du CSP est relativement simple : il consiste à concentrer le flux solaire à l'aide d'un champ de miroirs sur un récepteur transformant le rayonnement en chaleur. La chaleur produite est transmise à un fluide caloporteur utilisé via un cycle thermodynamique pour produire de l'électricité. L'une des grandes forces de cette technologie est de pouvoir stocker la chaleur, pour pouvoir produire de l'énergie également pendant la nuit. L'efficacité de la conversion dépend directement de la température, d'où la nécessité de travailler avec un flux solaire concentré afin d'obtenir un rendement de conversion maximal.

Pour pouvoir fonctionner de façon optimale, cette technologie nécessite donc un fort ensoleillement direct. Cette contrainte limite les zones d'implantation potentielles à des milieux désertiques arides principalement, qui de fait présentent des conditions environnementales particulièrement agressives pour les composants. Or, le modèle économique implique que les milliers de miroirs employés restent fonctionnels, c'est-à-dire qu'ils conservent leur capacité à focaliser la lumière au-delà d'un seuil défini par l'opérateur, et ce pendant toute la durée de vie de la centrale, soit un objectif actuel de 30 ans. En effet, la perte du flux concentré liée à la dégradation des miroirs a un impact direct sur le productible de la centrale. Le champ de miroirs représente une part non négligeable du coût initial total d'une centrale et fait donc l'objet de nombreux développements technologiques, visant entre autres à une baisse des coûts de fabrication et une amélioration des durées de vie.

La grande durée de vie requise s'accorde mal avec les conditions environnementales rencontrées sur les sites, conditions particulièrement agressives pour les matériaux ; ce constat soulève donc la problématique de durabilité des miroirs disponibles actuellement sur le marché. Le retour d'expérience en conditions réelles des derniers développements technologiques n'est pas suffisant pour garantir une durée de vie de 30 ans.

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse portent ainsi sur l'étude des modes de dégradation et de la durabilité de miroirs solaires de différents types.

Les résultats rapportés dans ce manuscrit sont présentés selon cinq chapitres détaillés ci-après : les deux premiers décrivent l'état de l'art concernant l'aspect solaire et la méthodologie d'une étude de durabilité ; les troisième et quatrième chapitres se concentrent sur la partie expérimentale, et le cinquième chapitre présente la modélisation mathématique permise sur la base des résultats précédents.

Le premier chapitre présente donc le principe de l'énergie solaire à concentration, ainsi que son historique, et rappelle quels sont les principaux acteurs de son développement. Les différentes technologies de centrales solaires à concentration et de miroirs sont ensuite présentées, puis les modèles technico-économiques associés à ces développements afin de montrer quels sont les enjeux liés à cette problématique de durabilité des miroirs.

Le deuxième chapitre fait en premier lieu un état de l'art concernant les études de durabilité actuellement menées sur les miroirs, incluant d'une part les protocoles utilisés et d'autre part les dégradations observées et les mécanismes qui leurs sont associés. Cette analyse de la littérature scientifique nous a montrés que les conditions des essais mis en œuvre provenaient essentiellement de normes existant dans d'autres domaines, qui avaient été transposées au CSP, sans étudier leur représentativité pour cette application, donc la pertinence par rapport à cette problématique de durabilité du CSP. La deuxième partie de ce chapitre présente une méthodologie pour prédire la durée de vie, qui a été développée dans d'autres domaines plus matures, tels que celui des polymères ou du solaire thermique plan. L'étape d'analyse de risques appliquée aux miroirs est également explorée dans ce chapitre, ainsi que les modèles mathématiques destinés à étudier l'impact des principaux facteurs de stress retenus.

Le troisième chapitre est dédié aux matériaux et aux méthodes. Il débute par une présentation des techniques de caractérisations employées. Les miroirs étudiés ont ensuite été caractérisés, tant pour ce qui concerne leurs propriétés optiques que celles des matériaux qui les composent, cette information étant gardée confidentielle par les fabricants. Pour terminer, les protocoles de vieillissement choisis sont décrits ainsi que les enceintes utilisées pour produire le vieillissement artificiel accéléré.

Le quatrième chapitre regroupe d'une part les résultats des vieillissements artificiels accélérés, accélération obtenue en jouant sus les différents paramètres mis en jeu, à savoir la température, l'irradiance, la chaleur humide et le brouillard salin, et d'autre part les résultats des expositions extérieures qui ont été menées sur trois sites avec des climats distincts. Des corrélations entre essais en vieillissements artificiels accélérés et vieillissements en conditions naturelles à l'extérieur ont été établies pour tenter de comprendre l'origine, voire les origines, des dégradations.

Le cinquième et dernier chapitre présente la méthodologie suivie pour le calcul des paramètres cinétiques correspondant aux modèles présentés au chapitre II, à partir des

résultats du chapitre IV, pour les miroirs suffisamment dégradés. Différents sites où des centrales CSP sont implantées ont été choisis à travers le monde, et leur climat a été analysé afin de déterminer les niveaux des stress rencontrés et essayer de hiérarchiser les facteurs de stress selon leur présence sur site. Enfin, ces deux aspects ont été réunis pour calculer les facteurs d'accélérations des essais réalisés par rapport aux sites sélectionnés, et déterminer les temps de test nécessaires pour simuler une durée de vie définie sur site.

Les conclusions de ces travaux et les perspectives qu'ils ouvrent sont synthétisées à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I

Énergie Solaire à Concentration

1. L'énergie solaire

L'énergie solaire est la plus abondante, la mieux répartie géographiquement et la plus durable des sources d'énergies. [1,2] Selon le scénario « Hi-Ren » de l'IEA (International Energy Agency), l'énergie solaire joue un rôle capital dans la diminution de l'émission des gaz à effet de serre. [1]

En effet, le soleil délivre 885.10^6 TWh en continu à la surface de la Terre ; soit 6 200 fois la consommation de l'humanité en 2008. Autrement dit, le soleil apporte à la Terre en moins d'une heure l'énergie consommée par l'humanité en un an. [1,3,4] L'énergie totale des réserves de pétrole, estimée à $1,7.10^{22}$ J, [3] serait donc compensée en seulement 1,5 jour si la totalité de l'énergie solaire était utilisée. [3]

Le rayonnement solaire qui atteint la surface de la terre est d'environ 1000 W/m², dans des conditions claires où le soleil est proche du zénith. [1] La lumière du soleil perçue à la surface de la terre correspond à la répartition spectrale suivante (Figure I-1) : 10 % d'ultraviolet (UV), 40 % de lumière visible et 50 % d'infrarouge (IR). [1]

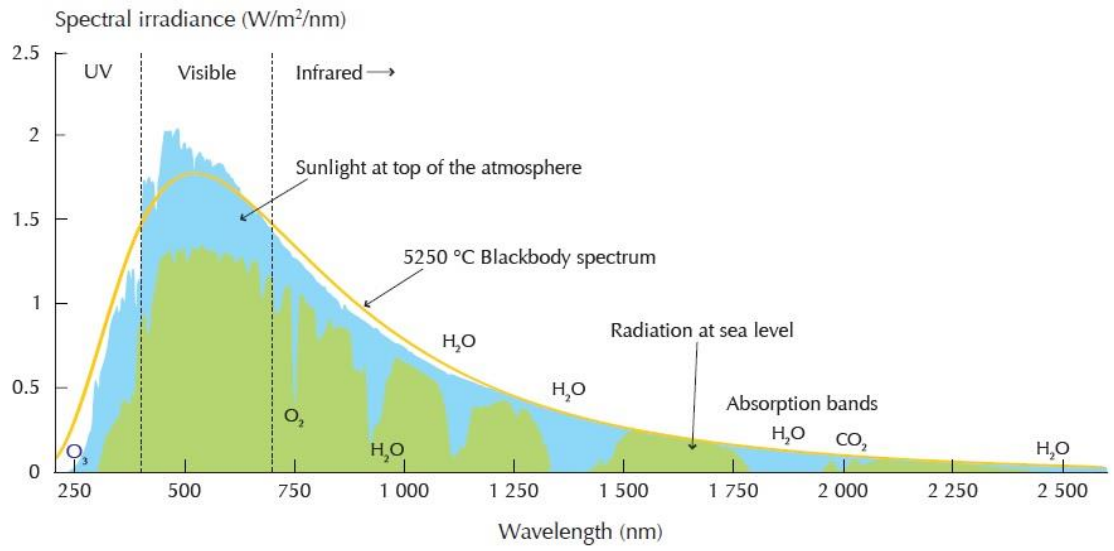


Figure I-1 : Spectre solaire au sommet de l'atmosphère (bleu), au niveau de la mer (vert) et courbe du rayonnement d'un corps noir (jaune). [1]

Bien que l'énergie solaire soit utilisée depuis des millénaires par l'homme, les technologies produisant de l'électricité sont restées peu développées jusqu'au choc pétrolier de 1973, où l'énergie solaire a connu un regain d'intérêt important. [5]

Parmi les types de technologies solaires, certaines sont « à concentration » et utilisent l'irradiance directe, comme le CSP (Concentrating Solar Power) et le CPV (Concentrated Photovoltaïc), tandis que les autres sont « non concentrées » et utilisent l'irradiance globale, comme les technologies photovoltaïques (PV) et le solaire thermique plan. [1]

2. Principe du CSP

Les centrales CSP fonctionnent grâce à des réflecteurs qui concentrent la lumière du soleil sur un récepteur. Celui-ci comporte un matériau absorbeur permettant de convertir l'énergie solaire en chaleur, qui est transférée à un fluide caloporteur. La chaleur est ensuite stockée, ou utilisée directement pour les besoins en chaleur ou encore pour produire de l'électricité via un cycle thermodynamique. Le fluide ainsi refroidi repasse ensuite dans le récepteur pour y être chauffé à nouveau. [6,7] Le circuit, dans le cas d'une centrale produisant de l'électricité équipée d'un stockage thermique, est schématisé Figure I-2. Du fait de la concentration par les miroirs, le CSP n'utilise que le rayonnement direct appelé DNI (Direct Normal Irradiance). [6]

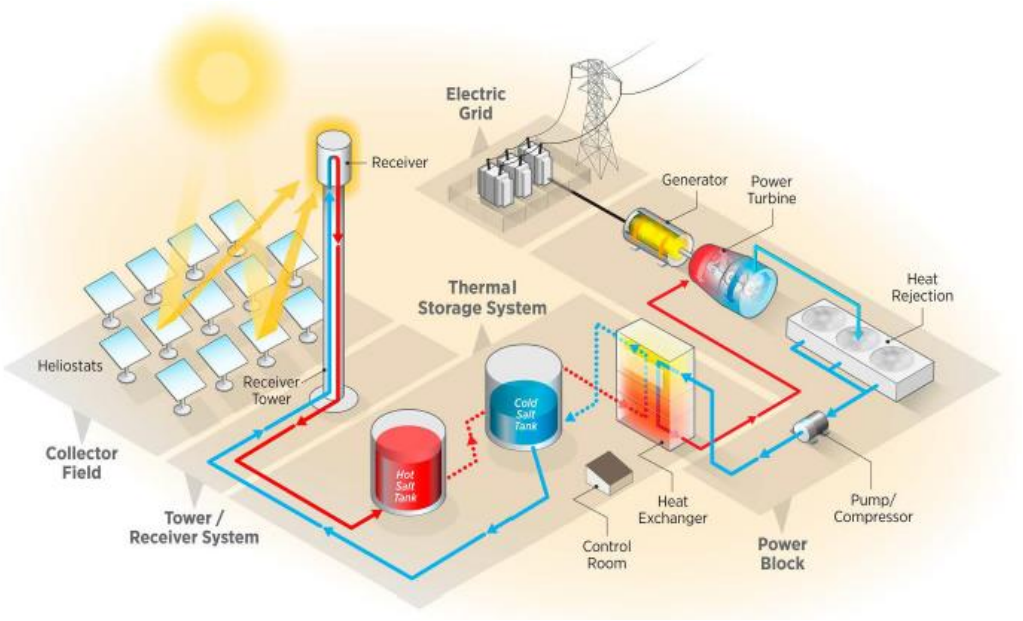


Figure I-2 : Principe d'une centrale CSP, exemple avec une technologie à tour et un stockage utilisant des sels fondus. [8]

L'énergie générée par une centrale CSP peut être utilisée de façon polyvalente en fonction de la demande : production d'électricité, de chaleur ou encore de froid, dessalement d'eau…

Le système de stockage de la chaleur n'est pas nécessaire pour le fonctionnement de la centrale, mais c'est l'un des grands avantages du CSP par rapport aux autres énergies renouvelables, et en particulier le PV, pour lequel le stockage est encore peu efficace et a un coût élevé. [6] Les premières centrales n'avaient pas de système de stockage, et compensaient les creux de production solaire par l'utilisation de ressources fossiles. [1] La plupart des centrales récentes sont équipées d'un système de stockage, dont la taille varie selon la capacité de production de la centrale et les besoins en énergie. [1] De ce fait, les

centrales CSP produisant de l'électricité visent à répondre à la demande de base jour et nuit ; en revanche cette technologie n'est pas adaptée pour répondre seule aux pics de consommations. C'est pourquoi des solutions d'hybridation avec d'autres sources d'énergie sont envisagées pour répondre à la demande (hydrocarbure, biomasse, PV…).

3. Historique

Augustin Mouchot et Abel Pifre furent des pionniers dans le domaine du solaire à concentration. En 1878, ils construisirent un système où des paraboles concentraient les rayons du soleil pour produire de l'électricité qui alimentait alors un appareil produisant de la glace. L'année suivante, ils créèrent un dispositif similaire alimentant une presse d'imprimerie à Paris. Ces engins étaient les prototypes des systèmes paraboliques actuels. [1,9] Ils mirent également en place plusieurs petites centrales de désalinisation de l'eau en Algérie, dont le concept fut repris par John Ericsson aux États-Unis en 1884. [1]

En 1910, Franck Shuman supervisa l'installation d'une centrale cylindro-parabolique en Égypte pour alimenter un moteur servant à pomper l'eau du Nil pour l'irrigation des plantations, Figure I-3. Le retour sur investissement se fit en seulement 4 ans car le prix du charbon en Égypte était alors très élevé. Soutenu par l'Allemagne, il voulut construire davantage de ces centrales, mais la première Guerre Mondiale et l'ère du pétrole bon marché mirent fin à ses projets. [1]

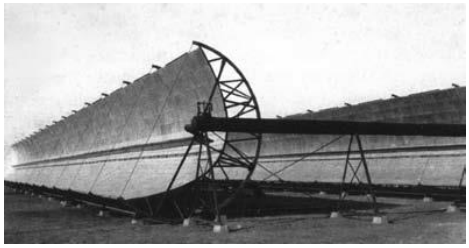


Figure I-3 : Centrale solaire installée en Égypte en 1913.

En 1963, le solaire à concentration reprit avec la construction du four solaire à Odeillo (France) impliquant EDF (Électricité De France) et le CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), qui dura jusqu'en 1970. [9]

La première centrale à concentration, qui était de type Fresnel linéaire, fût construite à Gênes (Italie) en 1964, selon les travaux de Giovanni Francia avec le support du CNRS et de l'OTAN (Organisation du Traité de l'Atlantique Nord). Elle générait 38 $kg.h^{-1}$ de vapeur à 450 °C et 100 atm. [10]

L'année suivante avec le soutien du « National Research Council » (CNR) italien et de l'OTAN, G. Francia construisit une seconde centrale à Sant'Ilario (Italie), de type Fresnel ponctuel cette fois. Elle est en photo sur la Figure I-4. Ses 121 réflecteurs généraient un total de 21 $kg.h^{-1}$ de vapeur à 500 °C et 150 atm. [10]

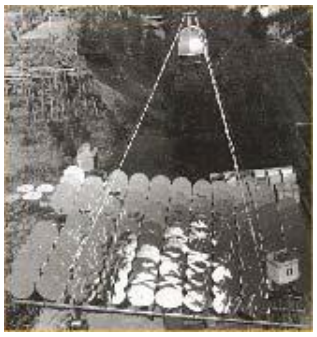


Figure I-4 : Centrale à focalisation poncutelle construite à Sant'Ilario en 1965. [10]

Le premier choc pétrolier de 1973 relança fortement l'intérêt des pays et des organismes de recherche et développement pour les technologies solaires. De nombreux travaux furent lancés aux USA impliquant notamment le Sandia National Laboratory et le SERI (Solar Energy Research Institute). Plusieurs centrales solaires à concentration expérimentales furent construites en Europe et aux États-Unis dans le début des années 1980, dont certaines par G. Francia ou basées sur ses travaux. En 1982, le Sandia National Laboratory démarra la centrale à tour Solar One en Californie, alors couplée à des panneaux photovoltaïques, qui avait pour but de démontrer la faisabilité de la technologie. [9] Elle fut arrêtée en 1988, et Solar Two lui succéda en 1996. Équipée d'un système de stockage, elle montra que la chaleur pouvait être stockée puis utilisée pour produire de l'électricité lorsque la lumière solaire faisait défaut. Elle fût arrêtée en 1999 une fois les objectifs atteints. [9,11]

L'IEA démarra en 1977 son programme « Small Solar Power Systems », toujours en activité de nos jours mais désormais connu sous le nom de SolarPACES (Solar Power And Chemical Engineering System). [1,12]

De 1984 à 1991, les neuf centrales CSP SEGS (Solar Energy Generating Systems) furent construites en Californie et la plupart délivrent encore de l'électricité au réseau californien. [1]

La filière CSP connut à nouveau un regain d'intérêt au niveau mondial dans les années 2000, avec comme fer de lance les États-Unis, l'Espagne et l'Allemagne. Depuis, de nombreux pays ont emboîté le pas tels que l'Inde, l'Afrique du sud, l'Australie, la Chine, les pays nord-africains et ceux du Moyen Orient. [4]

En 2010, 34 centrales étaient opérationnelles dans le monde, dont 16 aux États-Unis et 12 en Espagne, pour une capacité totale de 880 MW.

En 2014, la mise en service des trois centrales cylindro-paraboliques Solana, Genesis et Mojave ainsi que celle de la centrale à tour Ivanpah, actuellement la plus grande centrale à tour au monde, a permis d'ajouter près de 1050 MW issus du CSP pour alimenter le réseau électrique des États-Unis. Elles ont été rejointes fin 2015 par Crescent Dunes, fonctionnant avec des sels fondus et possédant une capacité de 110 MW.

Les centrales en fonctionnement ou en cours de développement en 2016 sont présentées par pays sur la Figure I-14 du paragraphe 7. Le NREL (National Renewable Energy Laboratory) a recensé un maximum d'informations sur les centrales CSP

construites ou en projet à travers le monde, et les a classifiées sur son site internet où les fiches de chaque centrale sont accessibles. [13]

4. Acteurs

Mis à part les travaux du début du XXe siècle précédemment cités, une première vague de recherche sur le solaire thermique à concentration a eu lieu dans les années 1970 – 1980.

Le centre allemand pour l'aéronautique et l'astronautique, « Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt » (DLR), a démarré son activité sur le solaire thermique à concentration dans les années 1970. En 2011, il a rassemblé ses activités sur le solaire dans une division dédiée appelée « DLR Institute for Solar Research ».

En parallèle, le centre d'investigations énergétiques, environnementales et technologiques « Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas » (CIEMAT) a été créé en Espagne pour étudier les énergies renouvelables, succédant au « Junta de Energia Nuclear » (JEN) qui développait uniquement l'énergie nucléaire.

Ces deux centres ont créé un laboratoire commun dénommé OPAC pour gérer la plateforme solaire d'Almeria (« Plataforma Solar de Almeria », PSA) dans le sud de l'Espagne. [14] Elle a officiellement débuté en 1981 avec la mise en service des deux « Small Solar Power Systems » de l'IEA et de la centrale espagnole CESA-1.

Le DLR et le CIEMAT sont impliqués dans l'étude des centrales solaires, en particulier de la durabilité des absorbeurs et des miroirs. Ils mènent des études de vieillissements accélérés indoor en parallèle des vieillissements extérieurs (actuellement, plus de 20 000 m² de miroirs sont exposés à la plateforme solaire d'Almeria). Ils étudient également le développement de méthodes de caractérisation optique adaptées au domaine. Leur retour d'expérience et les compétences acquises depuis ce temps sont des atouts précieux dans la recherche actuelle, ce qui en fait des acteurs majeurs du domaine du CSP. Ils sont présents dans les projets européens, incluant par exemple le projet STAGE-STE [15] pour la normalisation des vieillissements des miroirs solaires, et sont auteurs de nombreuses publications et communications en conférence.

Comme rappelé plus haut, le CNRS a contribué en 1964 au développement et à la construction d'une centrale linéaire de Fresnel à Gênes. Les travaux ont continué avec la construction d'un four solaire démonstrateur à Mont-Louis, puis ont été poursuivis à Odeillo. A la suite du choc pétrolier de 1973 et jusqu'en 1984, le four solaire d'Odeillo a été utilisé pour tester à hautes températures des chaudières pour les projets de centrales solaires à tour. Les laboratoires impliqués s'intéressent au développement des applications hautes températures et au stockage de la chaleur par voie chimique. De 1984 à 2003, ils mettent les centrales solaires en arrière-plan pour se concentrer sur l'amélioration des matériaux pour les applications spatiales. Un regain d'intérêt pour les centrales solaires à concentration a eu lieu depuis 2003, avec de nouveaux projets. Les laboratoires du CNRS sont réunis en un seul nommé PROcédés, Matériaux et Énergie Solaire (PROMES). PROMES est impliqué dans les projets européens autour du CSP. [16]

De l'autre côté de l'Atlantique, les États-Unis officialisent en 1977 leur premier laboratoire de recherche sur l'énergie solaire, le « Solar Energy Research Institute »

(SERI), qui deviendra en 1991 le NREL. [9] Il est sous la direction du « Department of Energy » (DOE) des États-Unis, formé la même année et qui investit dans plusieurs projets de construction, avec notamment la centrale à tour Solar One en 1980 en Californie suivie par Solar Two en 1996, qui disposait en plus d'un système de stockage. Dès sa création, ce laboratoire travaille sur les technologies CSP [17] et il est toujours activement impliqué dans leur développement comme l'attestent les nombreux rapport techniques et publications disponibles sur son site internet. [8,18] Il travaille sur la durabilité des composants du CSP sur le marché mais aussi au développement de nouveaux produits plus résistants aux différents facteurs de stress. Une équipe est spécialisée dans l'étude de la corrosion et de la durabilité des matériaux, et travaille en collaboration avec l'équipe étudiant le CSP. [19] L'un des sujets les plus étudiés est le stockage aux sels fondus et en particulier la corrosion des alliages pour les dispositifs destinés à contenir les sels. [18] Un laboratoire de caractérisation optique étudie la durabilité et les performances des miroirs et des absorbeurs. Pour cela, il effectue des vieillissements accélérés en enceintes, avec une large variété de facteurs de stress incluant la température, l'irradiance, l'humidité, la pluie, la grêle, le gel et le brouillard salin (voir la liste des facteurs de stress s'exerçant sur les miroirs au paragraphe 5.1). Ces facteurs sont étudiés aussi bien seuls que couplés. Des échantillons sont également exposés en conditions naturelles en extérieur sur un site situé près de la ville de Golden (Colorado). Le laboratoire est équipé de nombreux outils de caractérisation pour analyser les différents aspects des dégradations. [20]

Le « Sandia National Laboratories » a été fondé en 1945 aux Etats-Unis, initialement pour la recherche sur l'énergie nucléaire et sur les armes. Dans les années 1950, des installations de test en conditions environnementales furent construites, d'abord pour tester les armes développées par leurs laboratoires puis pour d'autres types de produits. En 1971, le groupe décide d'orienter en partie sa recherche sur les nouvelles énergies durables visant à préserver l'environnement. [21] Il est un partenaire historique du NREL. Il étudie le vieillissement accéléré, extérieur des composants des centrales CSP et les méthodes de caractérisation optique associées. Il développe de nouveaux matériaux pour les miroirs, telles que des couches anti-réflectives ou anti-salissures. Les autres parties d'une centrale CSP y sont également étudiées, par le développement de nouveaux matériaux et procédés ou encore la modélisation des installations pour prédire et améliorer les performances. [22]]

Depuis les années 2000, une seconde vague de chercheurs s'est lancée dans la recherche et développement pour le solaire thermique.

Le CENER (Centre National des Energies Renouvelables) en Espagne est impliqué dans la caractérisation des composants des centrales CSP, des sites d'implantations potentielles, dans l'aide au développement de nouvelles centrales par les industriels… Il s'occupe de la normalisation des protocoles de vieillissements accélérés pour évaluer la durabilité des absorbeurs et des miroirs. Il fait partie de nombreux projets internationaux actuels, comme STAGE-STE ou MASEN et il est souvent partenaire du CIEMAT sur ces problématiques. [23]

Le laboratoire portugais LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia) participe aux essais de vieillissements accélérés dans le cadre de différents projets comme STAGE-STE. [24,25]

Un des laboratoires du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), installé à l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES) au Bourget-du-Lac (France), [26] travaille sur le développement des centrales CSP. Les travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit ont été réalisés dans ce laboratoire, au sein de l'équipe chargée de l'étude de la durabilité des composants du champ solaire. Ce laboratoire est impliqué dans divers projets européens comme MATS, STAGE-STE et Wascop, [25,27,28] et dans le projet national DURASOL, [29] ce qui lui permet en particulier l'accès à plusieurs sites de vieillissement extérieur avec des climats différents.

5. Zones d'implantations des centrales

Puisque le CSP utilise uniquement l'ensoleillement direct, les centrales doivent être implantées dans des régions arides ou semi-arides pour bénéficier d'un rayonnement direct important tout au long de la journée et de l'année. En effet, les coûts de production d'électricité acceptables sont pour des DNI supérieurs à 2000 kWh/m²/an. Ces valeurs sont typiques de la « ceinture solaire », c'est-à-dire située sous une latitude en dessous de 40° nord ou sud. [2,6]

D'autres conditions sont nécessaires à l'implantation d'une centrale : un grand espace libre aussi plat que possible, l'absence d'habitations à proximité immédiate mais la présence d'un réseau de distribution d'électricité ou bien une application à distance raisonnable…

Une étude de la DLR a conduit à une carte des zones les plus intéressantes, représentées Figure I-5. Ce sont : le nord du Mexique et l'ouest des États-Unis, le désert nord-Africain, la péninsule Arabique, une partie de l'Inde, les plateaux de la Cordillère des Andes, le nord-est du brésil, le sud de l'Afrique et la plupart de l'Australie. [2,5,30,31]

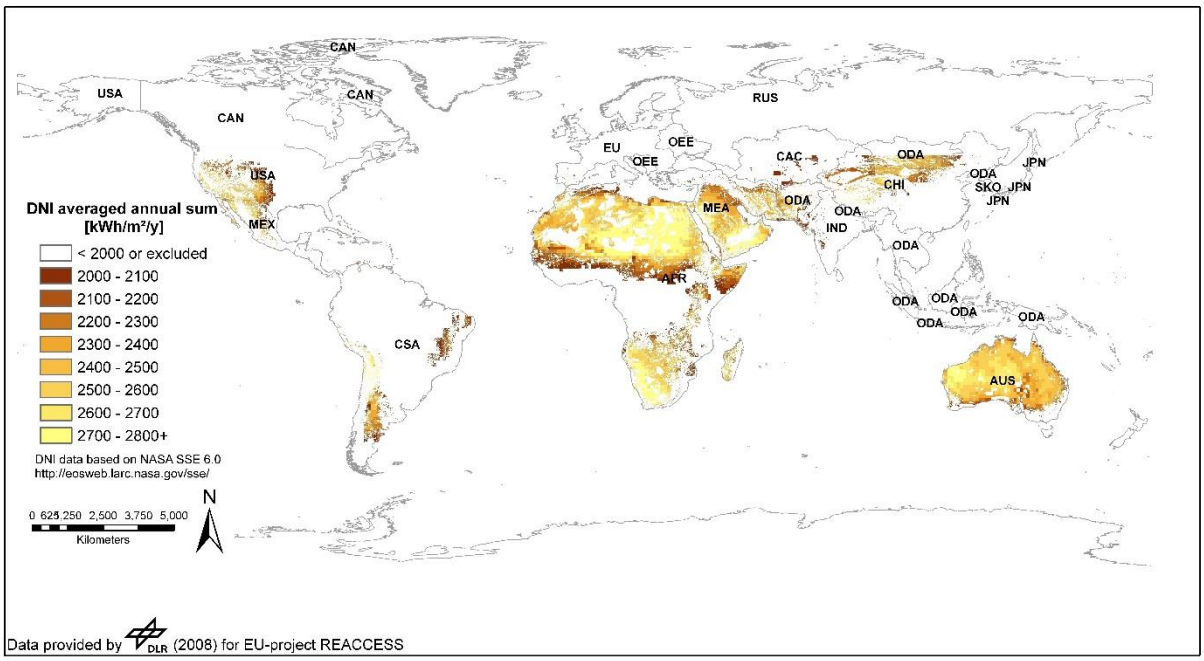


Figure I-5 : Zones favorables à l'implantation de centrales CSP. [31]

D'autre part, l'implantation des centrales dépend aussi de l'objectif visé. Les très grandes centrales destinées à produire de l'électricité pour alimenter le réseau électrique sont implantées dans les déserts, où une place suffisante est disponible loin des habitations et sur un terrain plat. L'électricité est ensuite acheminée par le réseau. Cependant, les centrales plus petites ne contribuant pas (ou peu) au réseau électrique doivent être installées à proximité de l'endroit où leur usage est envisagé. Ainsi, celles destinées au dessalement de l'eau de mer doivent être installées en bordure de mer ; de même que celles utilisées pour générer de la chaleur ou du froid pour un système industriel doivent être placées à proximité du site industriel concerné.

Ces zones d'implantations peuvent être comparées à une carte des climats pour déterminer les types d'environnements auxquels sont soumises les centrales. La carte des climats de Köppen [32] est montrée sur la Figure I-6.

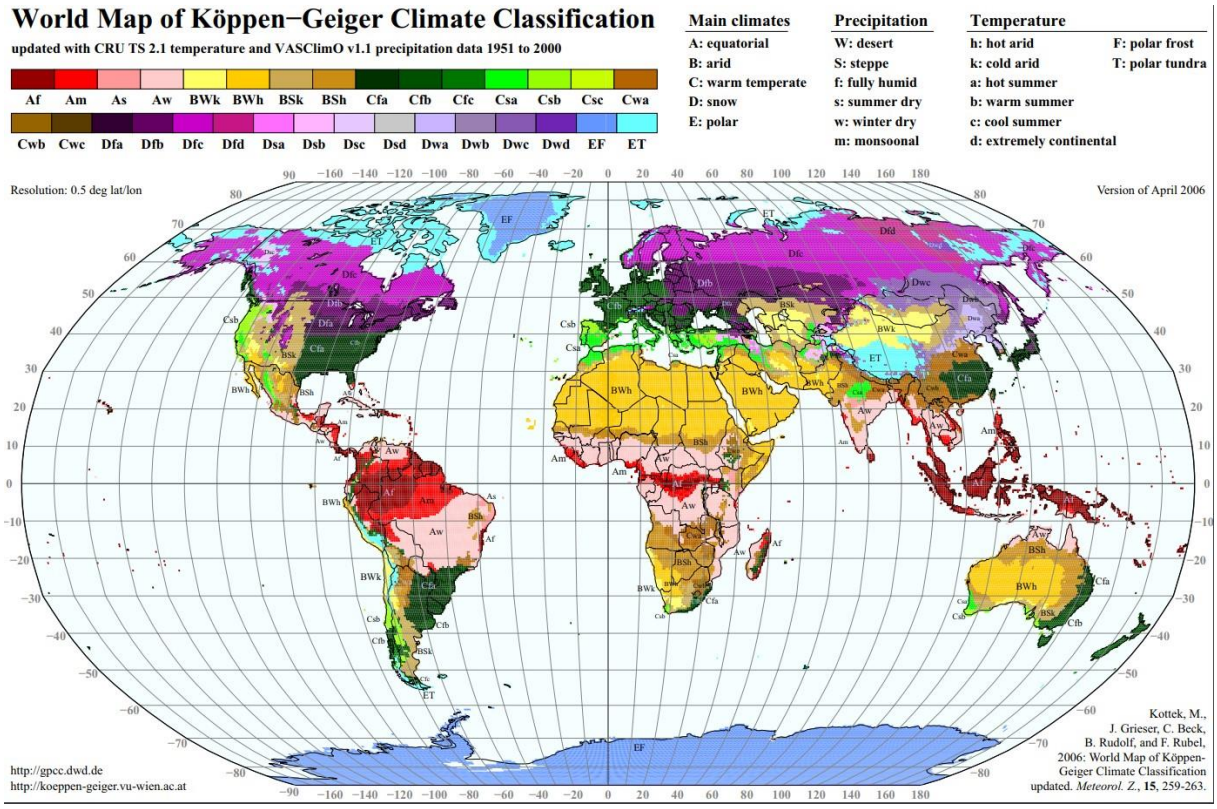


Figure I-6 : Carte des climats selon la classification de Köppen-Geiger. [32]

Il en ressort que les climats potentiels sont les suivants :

- Climat désertique, sec et chaud, tel que dans le désert saharien.
- Climat désertique, sec et froid, tel que dans le désert d'Atacama au nord du Chili et à l'est de la cordillère des Andes.
- Climat de steppe, semi-aride, sec et chaud, tel que dans le nord et dans l'est de l'Australie.
- Climat de steppe, semi-aride, sec et froid, tel qu'au nord de l'Himalaya.
- Environnement côtier, humide et salin, tel que sur les côtes marocaines.

6. Les technologies de centrales CSP

6.1. Classements des technologies CSP

Le Soleil se « déplace » dans le ciel selon l'axe est-ouest quotidiennement et l'axe nord-sud au cours des jours et des saisons. Par conséquent, l'angle d'incidence du rayonnement direct à la surface de la terre varie au cours du temps. Pour le focaliser au mieux, le système de concentration doit donc pouvoir être en mesure de « traquer » le soleil.

Si la « traque » s'effectue sur les deux axes, la lumière est focalisée en un point (point-focus), ce qui permet d'atteindre un ratio de concentration élevé (≈ 1000 fois) et par conséquent de hautes températures, mais avec un système complexe et couteux. Si elle s'effectue uniquement sur l'axe est-ouest, la lumière est alors focalisée en une ligne (line-focus) avec un ratio de concentration plus bas (≈ 80 fois), par conséquent les températures atteintes sont plus faibles mais le système est plus simple donc moins

couteux. Les centrales sont ainsi classées selon la géométrie du focus : en un point ou en ligne. Les deux systèmes sont utilisés dans les centrales. Toutes les centrales linéaires sont orientées nord-sud pour maximiser la production. [2,6]

Les centrales peuvent aussi être classées selon le type de récepteurs : fixe ou mobile. Un récepteur mobile est monté sur le réflecteur et doit de fait être bougé en même temps, ce qui rend le système de traque plus complexe. Un récepteur stationnaire simplifie le système de traque, cependant il est situé loin des miroirs et la focalisation doit être plus précise.

La combinaison de ces deux classements mène à quatre types de centrales présentés sur la Figure I-7 : à tour, à réflecteurs Fresnel linéaires, à réflecteurs paraboliques, à réflecteurs cylindro-paraboliques. [2,5-7]

D'autre part, la surface des réflecteurs peut être continue ou discrète. Lorsque leur surface est continue, aucune partie des rayons du soleil n'est perdue, le système de traque est plus facile à mettre en œuvre car une seule pièce est à mouvoir, toutefois il faut un moteur de puissance importante et le miroir est difficile à mettre en forme. Lorsque le réflecteur est composé de surfaces discrètes, une partie du soleil est perdue entre les faces et il faut un système de traque pour chaque face, cependant avec un moteur de plus faible puissance et des miroirs plus simples à mettre en forme.

De plus, les réflecteurs peuvent être plats ou incurvés. Ce choix dépend de la géométrie précédente : une surface continue sera nécessairement incurvée tandis que des surfaces discrètes peuvent être courbes ou planes, du fait de l'approximation globale d'une courbe par l'ensemble des faces. Cependant, cette approximation par des faces planes conduit à de moins bonnes performances que les surfaces incurvées. [6]

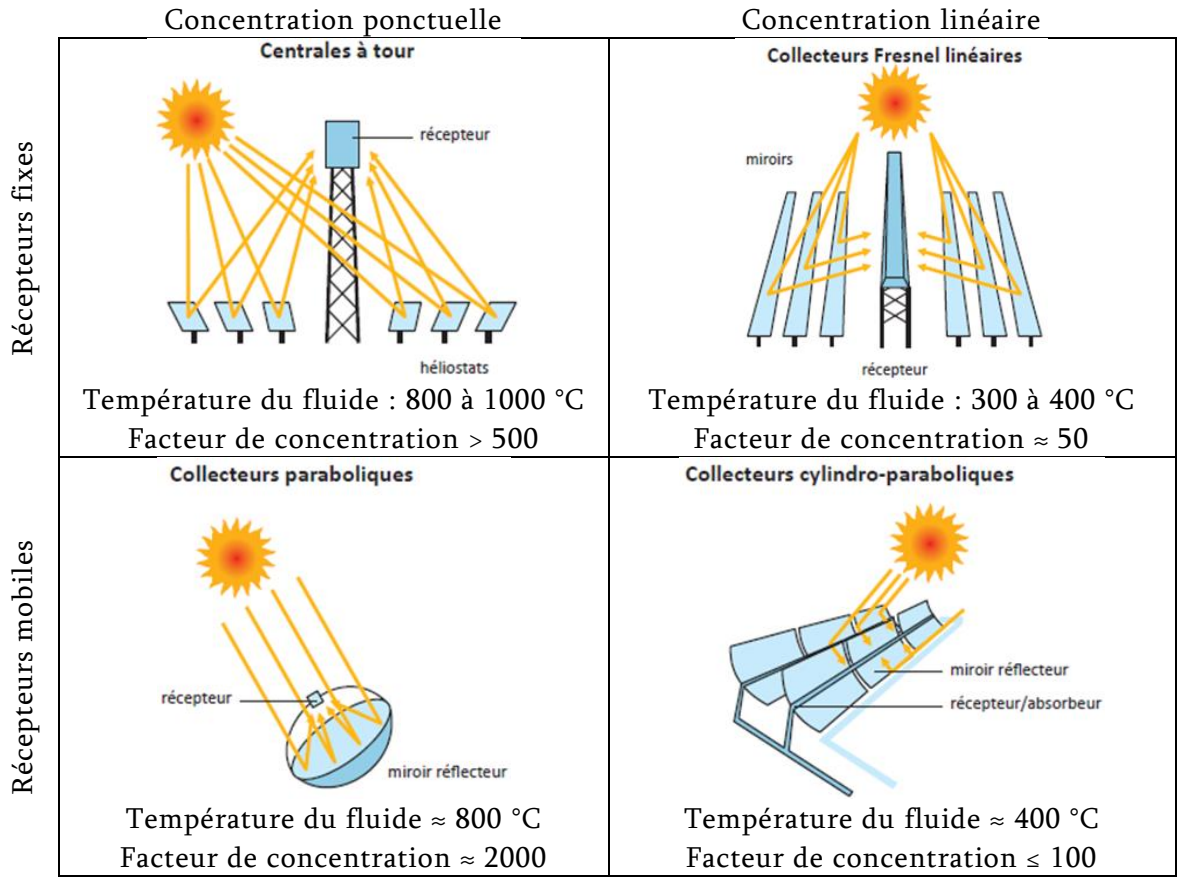


Figure I-7 : Les quatre technologies de systèmes solaires à concentration. [33]

Le principe de chaque technologie ainsi que son niveau de développement actuel est détaillé ci-dessous dans un paragraphe dédié. Cette analyse s'appuie notamment sur un recensement des centrales CSP implantées dans le monde effectué en 2016 par le NREL pour le programme SolarPACES [34]. Cette base de données, mise à jour régulièrement, est disponible librement sur leur site internet. [13]

6.2. Les centrales à réflecteurs cylindro-paraboliques

Dans ce type de centrales, un miroir cylindro-parabolique traque le soleil d'est en ouest et concentre la lumière sur un récepteur linéaire. Ce dernier se déplace en même temps que le réflecteur. La lumière est donc focalisée sur une ligne mobile par une surface continue. [6]

Un collecteur de ce type a été utilisé pour la première fois en 1870 par John Ericsson. Il possédait une ouverture de 3,25 m² et la vapeur était produite directement dans le collecteur. Il alimentait un engin de 325 W. [2] Les neuf centrales commerciales SEGS implantées entre 1984 et 1990 dans le désert de Californie ont grandement contribué au développement de cette technologie. [2,35] La première de ces centrales avait des réflecteurs de 6 m d'ouverture pour une longueur totale de 100 à 150 m permettant d'atteindre 300 à 400 °C. [2] La centrale SEGS VII est visible sur la Figure I-8.

Plus de 95 % des centrales pour lesquels l'information est disponible utilisent de l'huile comme fluide caloporteur. Toutefois, de nouvelles technologies sont envisagées

pour augmenter l'efficacité du cycle thermodynamique : les sels fondus et l'air sont en cours de développement. [35]

Cette technologie est la plus mature et la plus utilisée actuellement pour le CSP : 147 centrales ont été recensées en 2016 dont 127 de taille commerciale. La capacité actuelle implantée dépasse les 3,5 GW et devrait atteindre les 7,4 GW d'ici 2020. [1,35] Plusieurs marchés sont visés en fonction du dimensionnement de l'installation, de la production d'électricité de masse au dessalement d'eau. [1] Différents pays investissent dans cette technologie par le biais d'aide aux laboratoires ou à l'installation de centrales. [2] Le Chili, l'Afrique du Sud et la Jordanie ont prévu d'installer respectivement 370, 350 et 225 MW d'ici 2020. Le complexe Noor au Maroc comprend deux centrales cylindro-paraboliques opérationnelles de 160 MW et 200 MW. [13] Une réduction du coût d'installation pour une centrale typique de 50 MW est observée depuis 2009 si un système de stockage est présent et depuis 2012 en l'absence de stockage. [35,36] Ce phénomène est caractéristique d'une technologie devenant mature.

Figure I-8 : Centrale cylindro-parabolique SEGS VII. [37]

Les miroirs cylindro-paraboliques sont également utilisés dans d'autres domaines : pour chauffer de l'eau domestique, pour les procédés industriels nécessitant de la chaleur… Ils sont alors plus petits et moins ouverts que pour les centrales CSP destinées à la production d'électricité. [2]

6.3. Les centrales à tour

Dans ce type de centrales, des centaines de réflecteurs individuels souvent appelés héliostats traquent le soleil selon les deux axes et concentrent la lumière sur un récepteur fixe situé en haut d'une tour. La lumière est donc focalisée sur un point par une surface discrète. [6,33]

Ces centrales nécessitent un fort investissement initial du fait de la tour et des nombreux héliostats, mais elles peuvent atteindre de très hautes températures : de 250 à 1000 °C, généralement autour de 600 °C actuellement. Le facteur limitant la production est le rendement de Carnot du cycle thermodynamique, et celui-ci est d'autant plus élevé que la température est élevée. Elles ont donc une capacité de production élevée par rapport aux autres technologies, ce qui leur permet d'être compétitives malgré leur complexité. [35,38]

Les premières centrales de démonstrations Solar One et Solar Two en Californie ont montré la faisabilité de cette technologie. La première fonctionnait avec de l'eau comme fluide caloporteur, tandis que la deuxième fonctionnait avec des sels fondus et possédait de plus un système de stockage lui permettant de produire sa puissance maximale de 10 MW pendant 3 h après le coucher du soleil. [11] Construite en 2011 près de Séville (Espagne), Gemasolar (Figure I-9) fût la première centrale commerciale fonctionnant avec des sels fondus à la fois comme fluide caloporteur et système de stockage. Occupant près de 2 km², elle peut atteindre 565 °C pour une puissance de 20 MW, dispose de 15 h de stockage et génère 80 GWh/an. Son succès a orienté la technologie des centrales à tour vers les systèmes à sels fondus, qui représentent la plus grande part des centrales annoncées désormais. [13,35] A titre d'exemple, le complexe Noor mentionné précédemment comporte également une centrale à tour de 150 MW avec un système de stockage aux sels fondus. Elle est encore en construction mais devrait démarrer en octobre 2018. [12,13]

Des recherches sont actuellement en cours sur des fluides pour les très hautes températures tels que le CO supercritique, l'air ou encore du métal fondu. Ces recherches restent toutefois très exploratoires. [8]

Certaines centrales possèdent plusieurs tours et champs solaires, comme la centrale Ivanpah Solar Electric Generating System dans le désert de Californie visible sur la Figure I-9 : équipée de trois tours solaires d'une capacité totale de 377 MW, elle génère plus de 1 000 GWh/an alimentant ainsi 140 000 maisons depuis 2013. [13,39,40] Elle utilise de l'eau comme fluide caloporteur plutôt que des sels fondus. Actuellement la plus grande centrale au monde avec plus de 14 km², ses champs solaires sont composés au total de 173 500 héliostats mesurant 15 m² chacun. [13] La focalisation des héliostats doit être très précise pour atteindre les récepteurs et ils doivent avoir les meilleures performances en matière de réflectivité et la plus grande durée de vie possibles compte tenu de leur nombre. C'est pourquoi le champ solaire constitue l'un des points les plus délicats dans la mise en œuvre de ce type de centrale, tant du point de vue de son efficacité optique que de sa durabilité.

Figure I-9 : Centrales à tour Gemasolar à gauche et Ivanpah à droite. [39,41]

La technologie des centrales à tour commence à devenir mature et elle est la deuxième technologie la plus commune après les réflecteurs cylindro-paraboliques. Elle représente une part importante des projets actuels (voir la Figure I-15 et Figure I-15). Le

Chili a par exemple prévu d'installer 625 MW d'ici 2020, la Chine prévoit quant à elle 321 MW. Toutefois, parmi les 60 centrales à tour recensées en 2016, seules 5 sont de taille commerciale, les autres sont des centrales de démonstration. [35]]

6.4. Les centrales à réflecteurs Fresnel linéaires

Dans ce type de centrales, de longs réflecteurs traquent le soleil d'est en ouest et concentrent la lumière sur un récepteur fixe situé au-dessus d'eux. Les nombreux miroirs plats forment approximativement une courbe, comme dans une lentille de Fresnel d'où ils tirent leur nom. La lumière est donc focalisée sur une ligne par une surface discrète. [6,7]

Le principe est similaire à celui des centrales cylindro-paraboliques, toutefois l'approximation de la parabole par des réflecteurs plans entraine deux conséquences. D'une part, la réduction des coûts d'investissement, car les miroirs plans sont plus légers, plus économiques à produire et plus faciles à mettre en œuvre et à installer, ce qui permet également d'avoir des supports plus simples. De plus, le récepteur fixe diminue encore la complexité de la structure. D'autre part, l'efficacité optique du système est diminuée par l'imperfection de la parabole, l'espace entre chaque élément, l'ombrage d'un miroir sur l'autre ainsi que celui du récepteur situé au-dessus des réflecteurs. [42]

Historiquement, les réflecteurs Fresnel linéaires furent utilisés pour les basses et moyennes températures. Le marché visé concerne donc plutôt les applications de faibles à moyennes puissances. Elles ont beaucoup d'applications dans les processus industriels nécessitant une chauffe ou un refroidissement. [7]

Cinq centrales sont actuellement installées pour une capacité totale de 46 MW, et 10 sont en cours de développement ou construction. [13,35] Les centrales opérationnelles utilisent de l'eau comme fluide caloporteur car la vapeur est produite directement dans le récepteur et un échangeur n'est pas nécessaire ; ce qui limite les pertes de chaleur et les coûts. Elles peuvent monter à une température de 250 à 370 °C. [35,42]

Des progrès sont encore nécessaires pour améliorer l'efficacité optique du système et réduire le coût de l'électricité (voir le paragraphe 7 pour le modèle économique), toutefois le développement suit son cours et lorsque ces points seront améliorés, les centrales Fresnel deviendront les concurrentes directes des centrales cylindro-paraboliques. [35,42] Plusieurs projets sont annoncés et la capacité mondiale devrait atteindre 387 MW d'ici 2020. Contrairement aux centrales à tour et cylindro-paraboliques qui sont installées majoritairement en Espagne et aux États-Unis, ces projets seront plutôt déployés en Inde, en Chine, en France, en Australie et en Afrique du Sud. [35]

6.5. Les centrales à réflecteurs paraboliques

Dans ce type de centrales, les miroirs paraboliques traquent le soleil selon les deux axes, et focalisent la lumière en un récepteur ponctuel qui se déplace en même temps que le collecteur. La lumière est donc focalisée sur un point par une surface continue. Cependant, cette surface peut être constituée par des surfaces discrètes consécutives

dont les positions dépendent les unes des autres et se déplacent comme une surface continue. [6]

La centrale de démonstration Maricopa visible Figure I-10 démarra en janvier 2010 en Arizona. Elle possédait 60 paraboles produisant 25 kW chacune, pour un total de 1,5 MW. Son activité cessa fin 2011. [13]

Les centrales paraboliques sont rarement utilisées à l'échelle commerciale. Bien que leur taux de conversion de l'irradiance en électricité soit plus élevé que celui des autres, cette technologie est limitée par une capacité individuelle de chaque parabole plus faible ainsi que par le manque de stockage thermique. Elle est donc de moins en moins étudiée et envisagée à l'installation, comme l'atteste le faible nombre de projet en cours. [13,35] Elle est même absente des Figure I-14 et Figure I-15 classant les centrales par type de technologie dans le paragraphe suivant, car leur capacité est négligeable comparée aux autres technologies.

Figure I-10 : Centrale parabolique Maricopa. Vue générale à gauche et une parabole à droite. [43]

7. Modèle technico-économique

La technologie solaire qui a connu le développement le plus rapide et le plus important des technologies solaires depuis les années 2000 est la technologie photovoltaïque non concentrée (PV). La forte croissance de sa capacité mondiale est visible sur la Figure I-11. [1]

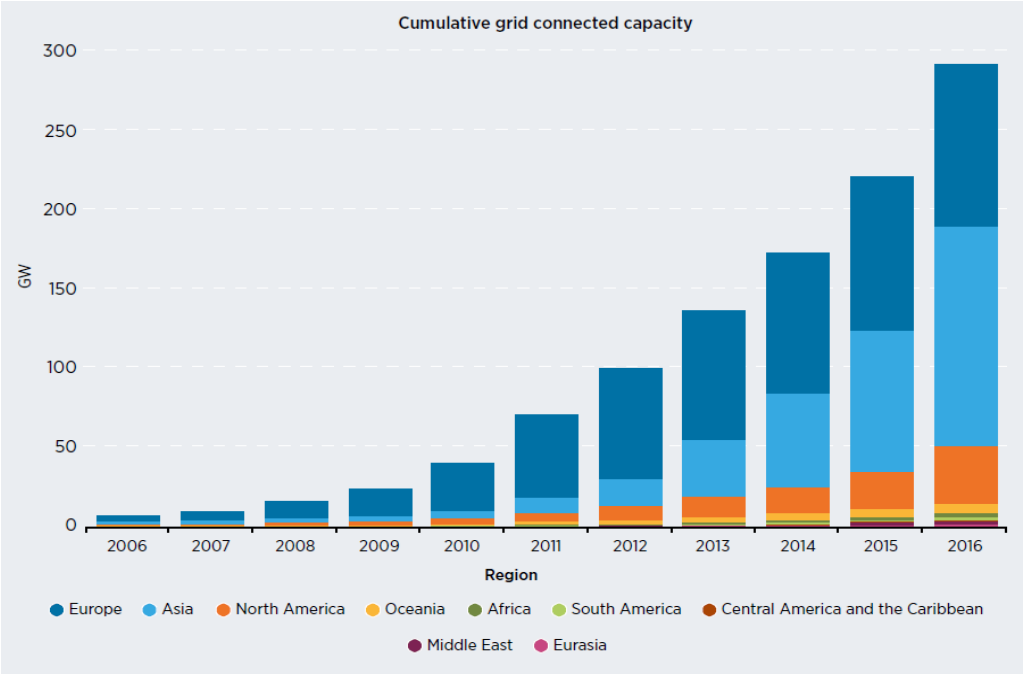


Figure I-11 : Capacité PV mondiale de 2005 à 2016. [36]

Bien que la technologie photovoltaïque soit la plus utilisée actuellement, le CSP est également un bon candidat pour la valorisation de l'énergie solaire. Il fait partie des technologies renouvelables de production d'électricité possédant les meilleurs rapports potentiels rendement / prix. Une comparaison de ses avantages et inconvénients par rapport au PV est donnée dans le tableau i-1. [2,6]

Tableau I-1 : Comparaison des technologies CSP et PV.

	CSP	PV
Utilisation	Grande échelle (centrales)	Individuelle (toit des résidences)
Energie produite directement par le soleil	Chaleur	Électricité
Technologie de production d'électricité	Turbine (bien connue)	PV (en développement)
Stockage	Thermique : Coût faible, grande capacité, bien maitrisé	Batterie : Coût élevé, capacité faible, en développement
Période de production d'électricité	Absence de soleil compensée par le stockage	Uniquement en présence de soleil
Coûts d'installation	Très élevés	Moins élevés
Couplage avec énergies fossiles	Oui + rétro-adaptation de centrales existantes	Non
Prix actuels du kWh	Plus cher	Moins cher
Prévision des prix du kWh	Moins cher	Plus cher

Cependant, la technologie CSP n'est pas encore compétitive sans l'aide des États, car comme le montre la Figure I-12, le coût du kWh reste supérieur à la plupart des autres sources renouvelables sur le marché. Des efforts doivent donc être faits pour réduire les coûts d'implantation et augmenter la productivité. [6,36,44]

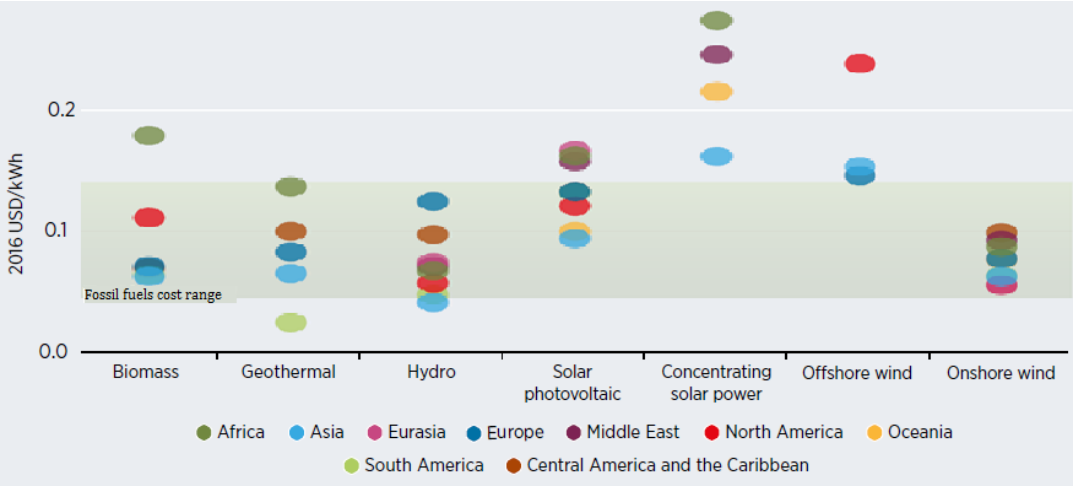


Figure I-12 : Coût de l'électricité provenant de plusieurs sources d'énergies renouvelables en 2016 et 2017, pour différentes régions du monde. [36]

Par conséquent, la capacité mondiale de production d'électricité par les centrales CSP installées est bien inférieure à celle du PV. En 2010, elles s'élevaient à 40 GW pour le PV (Figure I-11) contre 1 GW pour le CSP (Figure I-13). Jusqu'à ces dernières années, les technologies PV et CSP étaient en compétition, mais désormais il est plutôt envisagé de les utiliser en synergie. [33] Le PV permet de produire l'électricité la journée pendant que le CSP accumule de la chaleur, lui permettant de prendre le relai pour la production d'électricité la nuit ou lors des pics de demande. De même, des technologies hybrides peuvent être mises en œuvre en associant des énergies éoliennes, fossiles, etc., pour combler les périodes sans ou avec peu de soleil. [2]

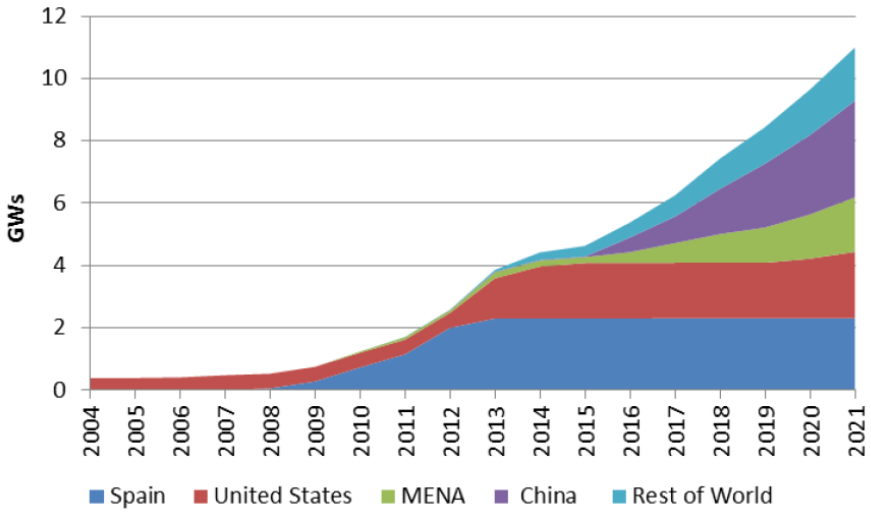


Figure I-13 : Capacité CSP actuelle et prévisionnelle par secteur géographique. [4]

Les capacités des technologies de centrales CSP installées sont regroupées par zones géographiques sur la carte de la Figure I-14. L'Espagne est la première détentrice de centrales en termes de capacité avec plus de 2 300 MW opérationnels. Les USA arrivent seconds avec plus de 1 700 MW. Jusqu'à récemment, seuls ces deux pays investissaient dans la construction de centrales ; mais désormais d'autres pays démarrent également des projets. La prévision du marché jusqu'en 2021, représentée sur la Figure I-13, montre que le reste du monde commence à implanter des centrales CSP. [4,34]

Les différentes technologies de centrales CSP ne sont pas toutes au même stade de développement. Comme le montre la Figure I-14, la majorité des centrales installées sont de type cylindro-parabolique, ensuite viennent les centrales à tour puis les technologies Fresnel. Les systèmes paraboliques, beaucoup moins développées, n'ont pas suffisamment de capacité installée pour apparaitre sur cette carte. [8,45] La Figure I-15 montre néanmoins que la domination des systèmes cylindro-paraboliques touche à sa fin, fortement concurrencée par les centrales à tour dans les projets en développement ou en construction.

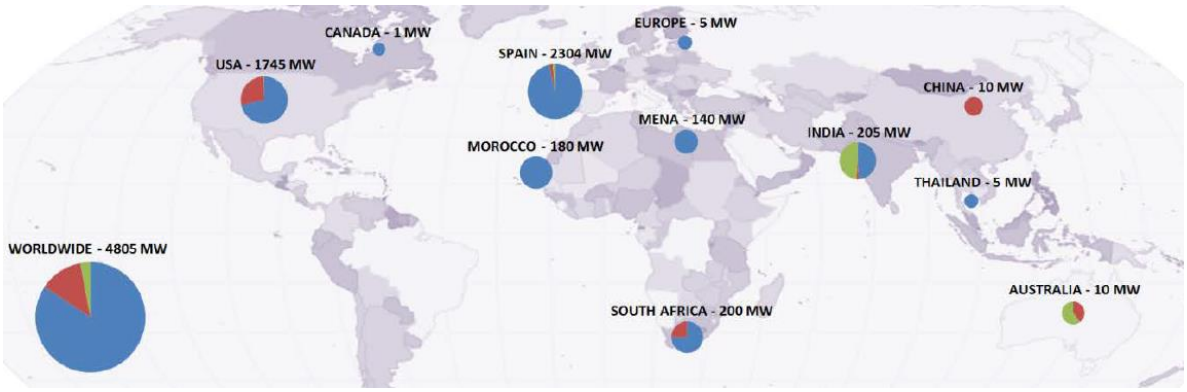


Figure I-14 : Capacités des centrales CSP dans le monde en 2016. Les centrales cylindro-paraboliques sont en bleu, les tours en rouge en rouge, les types Fresnel en vert. [8]

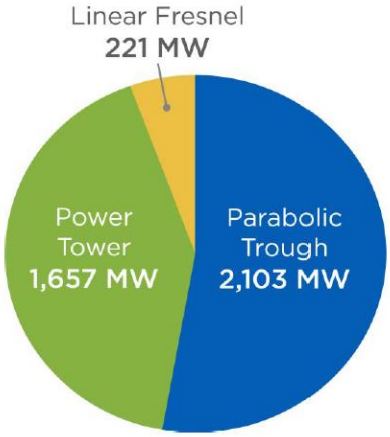


Figure I-15 : Types de centrales CSP dans les projets en développement ou en construction. [8]

Chacune de ces technologies présente des avantages et des inconvénients différents leur permettant de rester compétitives les unes par rapport aux autres, comme le montrent leurs performances typiques dans le tableau i-2.

Tableau I-2 : Performances typiques des quatre configurations de centrales CSP établies entre 2012 et 2015. [6]

	LCOE (U.S. $/kWh)	Rendement annuel (%)	Rendement max (%)	Température de fonctionnement (°C)	Facteur de concentration
Tour	0,13–0,30	16	22	400-600	1000
Fresnel linéaire	0,14–0,45	13	18	300-400	30 – 50
Parabolique	no commercial plants	20	32	550-750	1500
Cylindro-parabolique	0,16–0,40	14	25	400	80

Le LCOE (average lifetime levelised cost of electricity generation) est calculé selon la relation (1) [38], où I_t est le coût d'investissement à l'année t, M_t les coûts d'opération et maintenance, F_t les coûts d'alimentation, E_t l'électricité générée, r le tarif préférentiel et n la durée de vie du système.

$$LCOE = \frac{\sum_{t=1}^{n} \frac{I_t + M_t + F_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=1}^{n} \frac{E_t}{(1+r)^t}} \quad (1)$$

Un des premiers facteurs qui permettra de réduire ce coût est le champ solaire, tant par son prix que par son efficacité et sa durée de vie. En effet, les miroirs représentent un lourd investissement dans l'implantation d'une centrale CSP, voir les postes de coûts Figure I-16. De plus, le facteur de corrélation entre la réflectivité et le LCOE est de 1 pour 1, ce qui implique que même les petites améliorations sont significatives. Des revêtements anti-salissures et résistants à l'abrasion sont en cours de développement pour réduire les coûts d'opération et maintenance. [38]

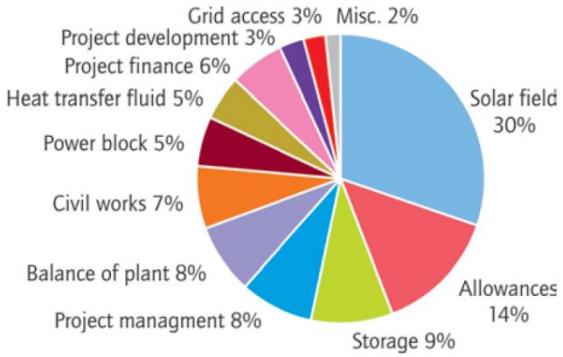


Figure I-16 : Répartition des coûts d'investissement pour une centrale cylindro-parabolique de 50 MW avec 7 heures de stockage thermique. [33]

Ces objectifs sont toutefois contradictoires, car les technologies moins couteuses et plus légères comme les miroirs en aluminium ou en polymères présentent également des performances et une durée de vie inférieures aux miroirs en verre, qui eux nécessitent une structure importante du fait de leur poids et leur fragilité. De même, la recherche de revêtements protecteurs augmente les coûts d'investissement et de fabrication.

La technologie CSP est en train de devenir mature, le marché se développe et les constructeurs ont besoin de fournir à leurs clients des garanties de comportement sur le long terme. Par conséquent, la question de la durabilité des composants est au cœur de la problématique actuelle. Quelle que soit la technologie des miroirs employés, il n'est pas envisageable de les remplacer pendant la durée de vie de la centrale, soit plus de 25 à 30 ans. [33] Par conséquent, la durabilité des miroirs en particulier est un enjeu majeur dans la baisse du LCOE et donc dans la commercialisation des centrales CSP. L'état de l'art sur les études de durabilité des miroirs est dressé dans le chapitre II.

8. Caractéristiques d'un miroir

8.1. Propriétés des miroirs

Pour remplir leur rôle, les miroirs doivent maintenir une propriété fonctionnelle essentielle : une haute réflectance spéculaire. Cette propriété est détaillée dans le paragraphe 8.2.3. Un focus est également fait sur les différents types de réflectance, puisque cette propriété est essentielle pour comprendre l'interaction des miroirs avec la lumière du soleil. De plus, les miroirs doivent viser d'autres qualités, qui ne dépendent pas uniquement du miroir mais de la technologie du réflecteur dans son ensemble [6] :

- Une haute résistance mécanique pour maintenir leur forme et donc conserver la focalisation de la lumière sur le récepteur,
- Une bonne solidité afin d'éviter d'être cassés ou endommagés,
- La légèreté pour diminuer la puissance du moteur nécessaire pour traquer le soleil ainsi que pour simplifier la structure de maintien du miroir et donc diminuer les coûts des réflecteurs en globalité,
- De faibles coûts de production ainsi que d'opération et maintenance,
- Limiter leur impact environnemental, tant au niveau des procédés de fabrication que des matériaux présents au final dans les miroirs, en particulier dans les peintures, pour améliorer leur recyclage.

8.2. Types de réflectance

8.2.1. Réflectance hémisphérique

Lorsque la lumière est interceptée par un matériau, elle peut être absorbée, transmise ou réfléchie. L'importance relative de chacune de ces propriétés dépend de la longueur d'onde incidente et des propriétés du matériau associées, soit respectivement l'absorbance α, la transmittance τ et la réflectance ρ. [46] La loi de conservation de l'énergie impose la relation (2) :

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \tag{2}$$

La réflectance ρ est définie comme le rapport du flux irradiant Φr au flux incident Φi, soit par l'équation (3). Les miroirs ont pour fonction de réfléchir la lumière, par conséquent l'absorbance et la transmittance sont faibles. La transmittance est d'ailleurs considérée comme nulle pour les objets opaques. [46]

$$\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi_i} \tag{3}$$

Selon la première loi de la réflexion, le rayon incident, le rayon réfléchi et la normale sont coplanaires. De plus, la deuxième loi de la réflexion stipule que l'angle d'incidence θinc et l'angle de réflexion θref sont égaux, soit θinc = θref. Ces deux lois imposent que le rayon réfléchi se comporte comme illustré Figure I-17. [46]

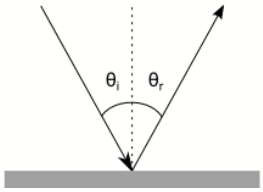


Figure I-17 : Réflexion d'un rayon sur une surface plane idéale. [46]

La réflectance hémisphérique ρ_h intègre l'intensité des rayons réfléchis dans l'hémisphère au-dessus de la surface considérée, soit la totalité de la réflexion possible. Elle dépend de la longueur d'onde du faisceau incident ainsi que de son angle d'incidence. Comme expliqué dans le paragraphe suivant, elle est la somme de deux composantes : la réflectance diffuse et la réflectance spéculaire. [46]

8.2.2. Réflectance diffuse

Lorsqu'un faisceau de rayons parallèles rencontre une surface rugueuse ou micro-structurée, de taille égale ou supérieure à la longueur d'onde incidente, chaque rayon atteint un point de la surface possédant une normale différente des autres points d'incidence. Par conséquent, l'angle d'incidence θ_{inc} et donc l'angle de réflexion sont propres à chaque rayon, et le faisceau incident est réfléchi dans toutes les directions. Ce phénomène appelé réflectance diffuse est illustré sur la Figure I-18. Puisque la lumière est réfléchie dans toutes les directions, elle ne peut pas être concentrée sur le récepteur et elle est donc perdue pour les applications CSP.

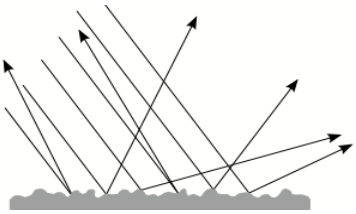


Figure I-18 : Réflectance d'un faisceau sur une surface rugueuse. [46]

8.2.3. Réflectance spéculaire

Dans le cas idéal d'une réflectance spéculaire parfaite, un faisceau de rayons parallèles serait réfléchi par une surface parfaitement plane, c'est-à-dire de rugosité inférieure à la longueur d'onde du faisceau. Le faisceau réfléchi serait alors composé de rayons parallèles, et l'angle d'incidence serait égal à l'angle de réflectance quelle que soit la distance de la mesure avec la surface réfléchissante. En pratique, la réflexion de la lumière contient toujours une part de diffusion. En conséquence, le rayon réfléchi est considéré spéculaire s'il se trouve dans le cône d'erreur optique défini par le demi-angle d'acceptance φ qui dépend du système de mesure ou de l'application considérée. La partie des rayons incidents au-delà de cet angle est diffusée dans toutes les directions. [6,46]

La réflectance spéculaire est alors définie par trois paramètres illustrés sur la Figure I-19 : la longueur d'onde du faisceau incident λ, l'angle d'incidence θ_{inc} et le cône d'erreur optique dépendant de l'angle φ.

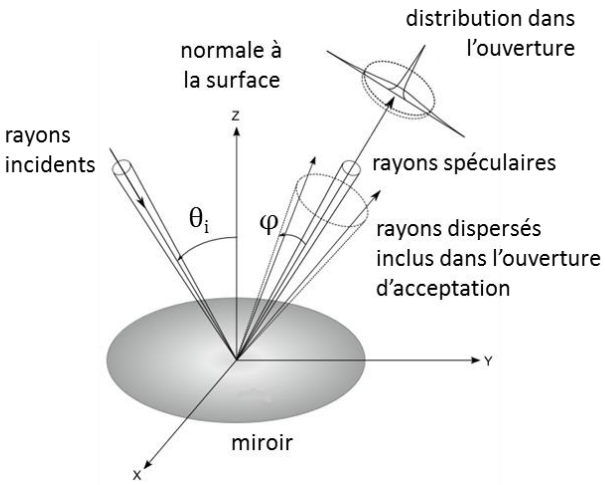


Figure I-19 : Réflectance spéculaire avec θ_i l'angle d'incidence et φ le demi-angle d'acceptance. [46]

La réflectance spéculaire est la propriété la plus importante d'un miroir pour les applications CSP. En effet, seule la lumière directe peut être concentrée par le réflecteur, la lumière diffuse est donc perdue pour le récepteur. [6]

Le demi-angle d'acceptance est nominalement pris égal à 4 mrad pour un système CSP à concentration ponctuelle et à 12,5 mrad pour un système à concentration linéaire. Pour cause, les systèmes linéaires doivent atteindre des ratios de concentration plus faibles et peuvent donc prendre en compte une erreur sur la spécularité plus grande. [6,47]

Pour conserver leur efficacité, les miroirs doivent maintenir leur réflectance spéculaire pendant toute la durée de fonctionnement de la centrale. Elle est affectée par la rugosité de la couche réflective, la transparence du verre, les impuretés dans le verre, les défauts des revêtements protecteurs… Il est donc essentiel de connaître la dégradation des miroirs et notamment de la réflectance spéculaire pour prédire les performances et la durée de vie des miroirs. [6]

Lors des essais de vieillissement accéléré, une perte de réflectance spéculaire de 10 % est le plus souvent considérée comme valeur limite pour arrêter le test. [48]]

9. Principales technologies de miroirs

9.1. Miroirs verre

Dans ce manuscrit de thèse, le terme « miroir verre » désigne la technologie de miroir avec une face avant en verre. Il en existe 3 types : les miroirs monolithiques épais, les miroirs monolithiques fins et les miroirs laminés. Pour tous les miroirs, le verre utilisé en face avant est dit « extra-clair », c'est-à-dire qu'il contient une teneur en fer très faible afin d'avoir la plus forte transmittance dans le spectre solaire. Le fer absorbe en effet une partie du spectre solaire et sa présence diminue donc la réflectance des miroirs, c'est pourquoi cette quantité doit être limitée autant que possible.

9.1.1. Monolithiques épais

Cette technologie est la plus ancienne et la plus utilisée historiquement ; les miroirs monolithiques épais équipaient notamment les premiers systèmes à concentration mentionnés au paragraphe 3. Leur réflectance est de l'ordre de 93 à 95 %. [5,49-51] Toutefois, ce type de miroirs présente plusieurs inconvénients : le poids du verre, la difficulté de le mettre en forme, sa fragilité vis-à-vis des chocs et la dilatation thermique qui conduit au délaminage des différentes couches. La dilatation, du fait des points de fixation du miroir, entraîne de plus une déformation de la surface engendrant une perte de focalisation et donc d'énergie concentrée. [6]

La structure générale de ces miroirs est représentée sur la Figure I-20. Le verre extra-clair mesure entre 1 mm et 5 mm d'épaisseur. La couche réflective déposée sur le verre est en argent car sa réflectance du spectre solaire est de 98 %. [5] Un revêtement de cuivre est très souvent utilisé comme couche suivante, jouant le rôle de protection à la fois de l'argent contre la corrosion et des peintures contre les UV du spectre solaire traversant l'argent. La face arrière est constituée de plusieurs couches de peintures, dont les compositions sont détaillées dans le paragraphe 9.1.3.

La première génération de ces miroirs a démontré une bonne durabilité dans les centrales installées dans les années 1980, comme les centrales SEGS en Californie équipée de miroirs Flabeg et encore opérationnelles de nos jours pour la plupart. [6,52] Néanmoins, la législation sur l'environnement a évolué depuis 2003 : la teneur légale en plomb est devenue inférieure à 0,15 % en Europe et inférieure à 1 ppm aux États-Unis. [6,53] Cette réduction de la teneur en plomb dans les peintures a potentiellement diminué la stabilité de cette technologie, et les nouveaux miroirs ne garantissent plus une telle durée de vie. Des essais de vieillissements accélérés et naturels en extérieur sont effectués par les fabricants et les instituts de recherche pour estimer la durabilité de ces nouveaux produits. Ils sont fabriqués avec des peintures aux teneurs en plomb faibles (quelques pourcents) selon la même structure que les anciens miroirs. [54] Il est cependant difficile de connaitre la teneur exacte dans les nouveaux miroirs car les fabricants tiennent leur composition confidentielle. Certains n'ont pas de couche de cuivre, dont le procédé de fabrication nuit à l'environnement et cela permet de réduire les coûts, mais ils montrent de moins bonnes performances. [6] La plupart conserve une couche métallique, avec par exemple une couche à base d'étain. [6,47,55]

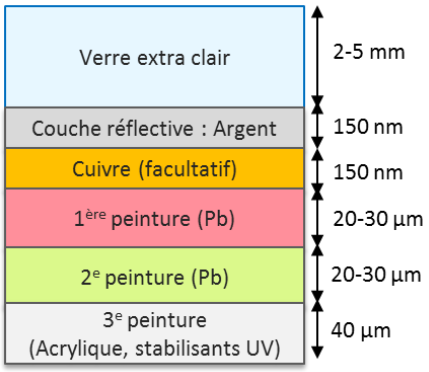


Figure I-20 : Structure d'un miroir en verre épais, avec un ordre de grandeur des épaisseurs des couches donné à titre indicatif. [14,48]

9.1.2. Monolithiques fins

Leur structure générale est la même que celle des miroirs verre épais, mais avec un verre extra-clair d'épaisseur inférieure à 1 mm. Leur réflectance est donc plus élevée, typiquement comprise entre 93 et 96 %. [6,50] Ces miroirs sont plus légers que les miroirs verre épais, ce qui diminue la puissance et le coût du système nécessaire pour traquer le soleil ainsi que la structure du réflecteur. Mais ils sont aussi plus fragiles, par conséquent ils doivent être manipulés avec précaution ce qui peut augmenter les coûts d'installation et un plus grand nombre peut casser en cours de fonctionnement. [6]

9.1.3. Peintures de protection

L'arrière des miroirs monolithiques est protégé par un système de peintures. Elles contiennent généralement les éléments suivants : zinc, magnésium, calcium, baryum, soufre, fer, silicium et historiquement une quantité importante de plomb. Ce dernier est un inhibiteur de corrosion très efficace. Les éléments cités précédemment sont principalement sous forme d'oxydes, de sulfates ou de borates. Les peintures sont composées de 4 types d'éléments : les liants, les charges, les solvants et les additifs. On retrouve l'ensemble des charges utilisées dans les peintures pour l'extérieur. [56] La première couche de peinture permet de protéger les métaux contre la corrosion, la seconde joue le rôle de barrière à la diffusion et une dernière couche est ajoutée pour les applications extérieures. Elle est généralement composée d'un liant acrylique et de stabilisants, par exemple du dioxyde de titane (TiO_2) et de l'oxyde de zirconium (ZnO) qui sont efficaces contre les UV. [14,49,56]

❖ Les liants

Le liant est l'élément principal d'une peinture. Il est également responsable en majorité de l'adhésion avec le substrat. Dans la plupart des cas, il s'agit d'un composé organique macromoléculaire. L'une des propriétés importantes du liant pour appliquer le revêtement est sa viscosité. Pour la contrôler, la masse molaire du composé organique peut être modifiée ou le liant peut être dilué avec des solvants. La méthode choisie a un impact direct sur les propriétés finales du revêtement. [56]

Des liants couramment rencontrés dans les peintures sont basés sur des polyacrylates, mélamine, uréthane et des bases époxy.

- Les charges

Les charges peuvent être organiques ou inorganiques. Ils influent sur les propriétés physiques du revêtement, son apparence et sa résistance à la corrosion. [56]

Les charges inorganiques sont des particules, souvent cristallines, dispersées dans le liant, dans la plupart des cas à l'aide d'additifs améliorant leur compatibilité avec le liant. Les principales charges inorganiques sont le dioxyde de titane (TiO_2) et les oxydes de fer (FeO ou Fe_2O_3). La première est une charge blanche utilisée dans les revêtements extérieurs. Elle offre une bonne protection contre les UV grâce à son indice de réfraction élevé. La seconde se trouve sous une grande variété de formes, elle est de couleur rouge et fait aussi bien partie des couches primaires que des couches de surface. D'autres charges inorganiques affectent la densité, la perméabilité, l'écoulement ou encore la dureté. Les trois plus communs sont le carbonate de calcium ($CaCO_3$), les silicates comme le kaolin et le talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), et le sulfate de barium ($BaSO_4$). [56]

Les charges organiques sont très variées et sont généralement des molécules complexes, proposant ainsi une grande gamme de propriétés. [56]

En général, le ratio charge/liant, qui est le rapport du poids des charges sur le poids du liant, est inférieur à 1 pour les couches de surfaces et compris entre 2 et 4 pour les couches primaires. [56]

- Les solvants

Les solvants sont en général des solvants organiques, mais l'eau peut aussi être utilisée. Ils permettent de moduler la viscosité du liant pour appliquer le revêtement sur le substrat plus facilement et avec des méthodes conventionnelles. Ils s'évaporent ensuite lorsque le revêtement réticule. [56]

Les deux paramètres importants d'un solvant sont sa capacité à solubiliser les différents composants, polymères, résines et charges, ainsi que sa vitesse d'évaporation. Si cette dernière est inadaptée, le film sera hétérogène, créant des défauts qui nuiront aux propriétés recherchées. [56]

- Les additifs

Les additifs sont des composés qui modifient grandement les propriétés du revêtement, bien qu'ils soient ajoutés en petites quantités. Il en existe tellement qu'ils couvrent une très large gamme de fonctions chimiques. [56]]

9.1.4. Miroirs laminés

Le concept est similaire aux miroirs monolithiques, hormis que le système de protection par des peintures est remplacé par un substrat en verre et un polymère d'encapsulation. Leur structure est présentée Figure I-21. L'argent puis le cuivre sont déposés sur un verre mince extra-clair en face avant, puis l'ensemble est laminé avec un polymère sur le substrat en verre. Le polymère généralement utilisé est du PolyVinyle

Butyral (PVB). Cette technologie est issue des verres « sécurit ». Les miroirs laminés peuvent êtres préformés lors de la fabrication pour avoir la courbure nécessaire à l'application.

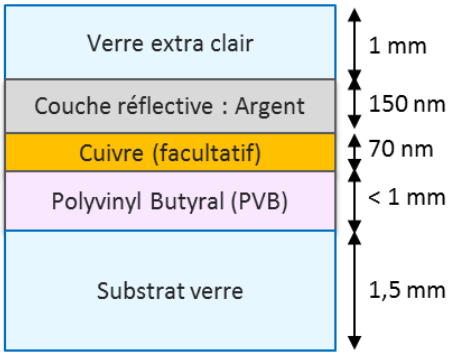


Figure I-21 : Structure générale d'un miroir en verre laminé, avec un ordre de grandeur des épaisseurs des couches donné à titre indicatif.

9.2. Miroirs aluminium

Leur structure générale est représentée en Figure I-22. La couche réflective d'aluminium est déposée sur un substrat mince d'aluminium, une couche d'aluminium anodisé Al_2O_3 est parfois intercalée entre les deux. La couche réflective est protégée par un revêtement sur l'autre face, souvent composé de TiO_2 et SiO_2. Ces miroirs ont de bonnes propriétés mécaniques, et ils sont recyclables, faciles à mettre en forme et ont des coûts de fabrication faibles. Ils sont beaucoup moins lourds que les miroirs en verre, ce qui réduit le coût du réflecteur. Par exemple, la société Alubond propose des miroirs aluminium qui ont un poids de 3 kg/m² contre 10 kg/m² pour des miroirs en verre classiques. [57] Cependant, leur durabilité est plus faible, leur surface non protégée se dégrade rapidement et leur réflectance est inférieure à celle des miroirs verre. En effet, l'aluminium absorbe une partie du spectre solaire à 800 nm, diminuant la réflectance. Elle est typiquement comprise entre 86 et 91 %. [6,50,58-60]

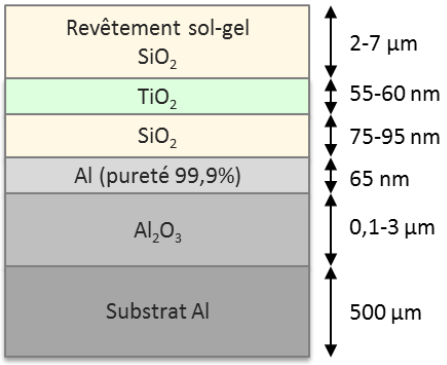


Figure I-22 : Structure générale d'un miroir en aluminium, avec un ordre de grandeur des épaisseurs des couches donné à titre indicatif. [58,59,61,62]

Historiquement, les miroirs aluminium ont été développés pour les applications d'éclairage ainsi que pour les éléments optiques des voitures. Les fabricants sont assez peu nombreux à avoir développé des produits pour les applications solaires. Des

développements spécifiques ont été réalisés dans ce but, afin d'augmenter d'une part leur réflectance spéculaire solaire par l'ajout de couches antireflet, et d'autre part leur durabilité. Ce type de miroir première surface est toutefois très sensibles aux rayures, c'est pourquoi les fabricants ont développé des couches de protection en face avant, généralement à base de sol-gel de SiO_2 ou d'Al_2O_3. [58,59,61,62] Certains fabricants ont travaillé plus récemment sur l'ajout de couches anti-salissures car ce problème représente une forte limitation du développement de cette technologie, après sa faible réflectance comparée aux miroirs en verre.

Sur ce dernier point, certains fabricants tel qu'Alanod avaient développé un miroir aluminium avec une couche réflective en argent permettant d'atteindre une rélfectance de 98 %, donc supérieure aux miroirs en verre. [63] Cependant, il n'a pas montré une très grande durabilité car la couche d'argent se corrodait assez rapidement en extérieur (communication interne du fabricant). Le fabricant n'ayant pas réussi à régler ce problème, ce produit n'est plus proposé à la vente pour le CSP mais reste disponible pour des applications intérieures. [63]

9.3. Miroirs polymères

Le développement des miroirs en polymère pour les applications solaires a commencé dans les années 1980 avec des travaux réalisés au SERI [64]. Cette technologie a été transférée initialement à la société 3M, qui fut le premier industriel à proposer ce type de produit. Après ce transfert technologique, le SERI a continué à travailler sur le sujet et une deuxième société américaine, Reflectech, fut créée à partir de ces travaux. Plusieurs études sur la durabilité des miroirs Relfectech® ont été publiées. [50,65-68] Plus récemment en 2012, Konica Minolta au Japon a également développé un produit de ce type dont la particularité était d'avoir une couche de surface résistante à l'abrasion. [69-72] Cependant, il n'a jamais été mis sur le marché contrairement à ce que la société avait annoncé, probablement à cause de la baisse d'activité du secteur. En effet, cette technologie est arrivée sur le marché au moment où le CSP connaissait une baisse des prévisions de son développement. 3M a également retiré son produit du marché pendant 15 ans car elle ne lui a pas trouvé de réels débouchés, mais a repris le développement de ses miroirs vers 2010. [68] Reflectech continue de proposer son miroir polymère, notamment à travers la société Skyfuel qui propose une technologie cylindro-parabolique utilisant ces miroirs polymères. [73-75]

La structure générale d'un miroir polymère est représentée Figure I-23. La couche réflective d'argent est évaporée sur un polymère transparent, souvent du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), et protégée par un revêtement de cuivre en face arrière, le tout étant maintenu sur un substrat en polymère ou aluminium par un adhésif. Ces miroirs ont une réflectance spéculaire de 93 à 96 %. [6,50,64,73]

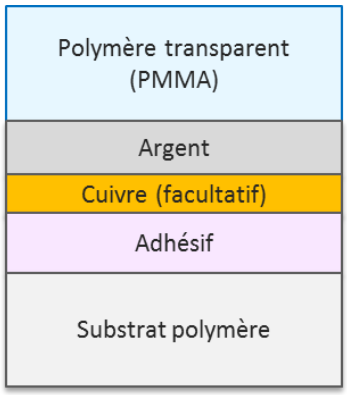


Figure I-23 : Structure générale d'un miroir polymère.

Ils permettent une plus grande flexibilité du design que les miroirs en verre et sont plus légers. A terme, ils ont le potentiel pour devenir moins chers à fabriquer. Cependant, l'adhésion de l'argent au substrat polymère reste faible, ce qui les rend fragiles, et leurs performances sont inférieures ou égales à celles des miroirs en verre. Les coûts actuels du miroir sont plus élevés que pour un miroir verre, [6] mais il faut relativiser le coût global en prenant en compte le réflecteur dans son ensemble. Les miroirs polymères sont généralement collés sur un substrat fin (feuille d'aluminium ou structure composite polymère), ce qui en fait des réflecteurs légers et donc de coût plus faible que les réflecteurs utilisant des miroirs en verre.

Néanmoins, la fabrication des films de miroirs se fait au déroulé, ils doivent donc être découpés pour former les réflecteurs. Cette découpe est un point faible vis-à-vis de la durabilité car elle donne un accès direct à la couche d'argent par les bords. Afin de minimiser les risques de corrosion, les fabricants ont développé des stratégies de protection des bords à l'aide d'adhésifs ou de dépôt de polymères. La solution proposée par 3M [76] a fait ses preuves en termes de tenue dans un milieu désertique sec, [77,78] mais peu de résultats sur le long terme sont accessibles à cause du faible déploiement de cette technologie et de sa relative jeunesse.

D'autre part, comme pour les miroirs aluminium, ce sont des miroirs de « première surface » et ils sont donc très sensibles à la rayure et à la dégradation de la première couche par l'érosion, l'abrasion, le nettoyage... Les fabricants ont donc développé des couches de protection afin d'améliorer la résistance mécanique du miroir avec un certain succès. Des couches anti-abrasion ont été brevetées par Konica Minolta [70-72] et les miroirs Reflectech réussissent un test de résistance à l'abrasion sans perdre de réflectance même après plus de 5000 cycles. [73]

Cette technologie, au même titre que les miroirs en aluminium ou en verre, fait l'objet de développement de couches anti-salissures [68,79,80]. Ces recherches restent à l'heure actuelle au niveau des laboratoires et aucun produit n'est encore proposé commercialement, mis à part 3M qui propose une solution à déposer par l'utilisateur [81].

10. Conclusion

Les centrales CSP produisent une énergie renouvelable qui est en voie de contribuer au mix énergétique mondial. Les centrales cylindro-paraboliques sont les plus nombreuses à avoir été construites, toutefois les nouveaux projets s'orientent davantage

vers les centrales à tour. Des centrales Fresnel sont aussi en développement, en revanche les centrales paraboliques sont aujourd'hui quasiment abandonnées.

Historiquement, les miroirs verre monolithiques épais sont les plus utilisés, mais de nouvelles technologies apparaissent pour réduire les coûts et à cause de l'interdiction du plomb : les miroirs monolithiques fins, les miroirs laminés, les miroirs aluminium et les miroirs polymères. Chaque technologie présente des avantages et des inconvénients différents qui les rendent viables ou non en fonction de l'application. Les miroirs verre monolithiques ont en général des performances plus élevées et une durée de vie plus longue que les autres technologies. Cependant, ils sont également plus fragiles et plus lourds, donc plus difficiles à mettre en œuvre. [6,50] Bien que l'argent ait une meilleure réflectance du spectre solaire que l'aluminium, son utilisation nécessite des dispositifs supplémentaires pour sa protection contre l'environnement ; par exemple, l'ajout de feuilles de verre, de stabilisants ou de revêtements métalliques comme le cuivre. [6]

Le domaine du CSP est train de devenir mature et les points clés de son déploiement sont la réduction du LCOE et l'augmentation de la durabilité, notamment des composants du champ solaire, selon les roadmap actuelles. [8,36] En effet, l'investissement initial ne permet pas de remplacer les miroirs au cours de la vie de la centrale, et la perte de réflectance impacte directement le rendement final. Des études de durabilité afin d'aboutir à une détermination de la durée de vie sont donc menées par la communauté, qui est composée des instituts de recherche, des fabricants de miroir et de ceux qui développent les technologies de centrales. En dépit des sérieux efforts engagés, ce travail est loin d'être abouti, comme le montre l'état de l'art sur ces études dressé dans le chapitre II.

Chapitre II

Prédiction de la Durée de Vie

Ce chapitre présente les différents aspects d'une étude de durabilité et l'avancement de leur application aux miroirs solaires pour le CSP.

Il débute par une introduction générale sur les concepts essentiels à la compréhension du vieillissement accéléré ainsi que la définition des termes associés qui sont employés tout au long de ce manuscrit.

La deuxième partie détaille tous les protocoles d'essais accélérés qui sont appliqués aux miroirs dans la littérature. Les dégradations observées le cas échéant ainsi que les éventuels mécanismes associés sont développés dans le troisième paragraphe.

Cette analyse de l'état de l'art sur la durabilité des miroirs pour le CSP a révélé que les essais provenaient d'autres domaines, et que les normes étaient appliquées sans une méthodologie clairement définie. Le quatrième paragraphe présente donc la méthodologie appliquée dans d'autres domaines, notamment celui du solaire thermique plan et celui des polymères. La première étape consiste à réaliser une analyse de risque, c'est-à-dire à évaluer les facteurs de stress présents sur site qui impactent l'objet d'intérêt. Cette analyse a été extraite des différentes études publiées dans la littérature et est présentée dans le cinquième paragraphe. L'étape suivante vise à déterminer les mécanismes de dégradation principaux, et elle est reflétée par le paragraphe trois mentionné précédemment. Comme elle se base sur les résultats des essais, elle est aussi intégrée au chapitre IV. Enfin, l'étape de modélisation de l'impact des facteurs de stress est divisée en deux parties : une bibliographique et une applicative. La partie bibliographique est détaillée dans le sixième et dernier paragraphe de ce chapitre, qui recense les modèles mathématiques utilisés dans d'autres domaines pour les principaux facteurs de stress. La seconde partie, consistant à appliquer ces modèles aux miroirs à partir des résultats des essais, constitue le chapitre V.

1. Introduction sur le vieillissement accéléré

De nombreux termes sont couramment utilisés lorsqu'on aborde le sujet de la durée de vie : durabilité, fiabilité, mortalité, performance, vieillissement… Nous allons commencer par définir brièvement ces termes pour éviter les confusions potentielles.

La durabilité est définie comme la capacité d'un matériau à résister aux détériorations causées par les facteurs extérieurs et à maintenir dans le temps sa performance en conditions d'usage. [82]

La durée de vie est le temps entre l'installation du matériau et le moment où sa performance passe en-dessous du minimum requis. [82]

La performance est une mesure de la capacité à fonctionner de la manière désirée ou à présenter les propriétés utiles pour l'application. [82] Pour cela, il faut identifier les propriétés fonctionnelles du produit, un moyen de les mesurer, et quantifier le minimum acceptable pour l'application et le temps de maintien nécessaire. Ce requis découle des considérations économiques pour que l'application soit rentable. [83]

La durée de vie dépend donc des propriétés du matériau, mais aussi du critère de performance de l'application et des facteurs de stress présents dans l'environnement. [82]

L'évolution de la mortalité d'un produit est donnée sur la Figure II-1. La première phase appelée « *infant mortality* » correspond à la fiabilité de la technologie. Ensuite, la stagnation du taux de défaillance correspond aux défauts et accidents qui peuvent survenir dans la vie normale du produit, et la dernière phase correspond à la durabilité de la technologie.

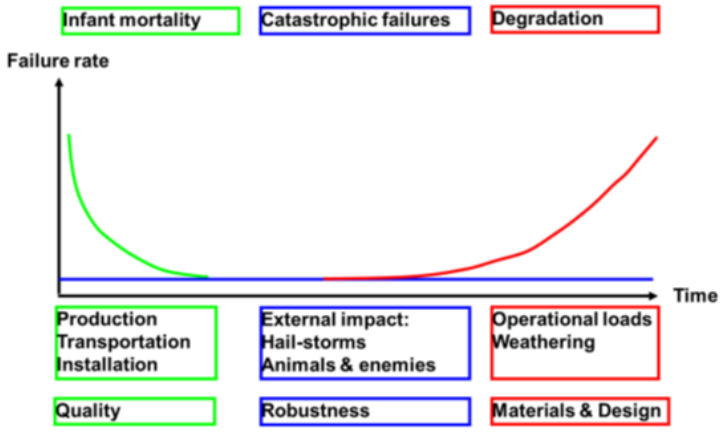


Figure II-1 : Mortalité d'un produit au cours du temps. [84]

Le vieillissement est la dégradation des propriétés du matériau au cours du temps. Il peut être naturel ou accéléré. Le vieillissement est dit naturel lorsque le matériau est utilisé dans les conditions normales de l'application à laquelle il est destiné.

Il est dit accéléré lorsque la durée de vie du matériau est plus courte ou que sa performance diminue plus rapidement que dans les conditions d'usage normales de l'application. [83] Pour effectuer un vieillissement accéléré, les échantillons sont soumis à des cycles avec des paramètres contrôlés (température, humidité, irradiance…). La dégradation doit être plus rapide que dans les conditions réelles, cependant le mécanisme doit rester le même. En effet, si en raison des paramètres du vieillissement accéléré le produit vieillit selon un autre régime de vieillissement, alors le test n'est pas représentatif de la réalité. Par conséquent, les mécanismes observés lors des vieillissements accélérés doivent être corrélés avec ceux qui surviennent lors des vieillissements en conditions réelles.

Un essai de vieillissement accéléré est généralement réalisé pour atteindre les buts suivants [83] :

- Identifier les problèmes de conception ou de fabrication.

- Éliminer les produits défaillants prématurément (si l'essai est utilisé comme une étape en fin de fabrication).
- Mesurer et démontrer la fiabilité d'un produit : effectuer un contrôle qualité sur un nouveau lot de produits, vérifier si un nouveau mécanisme de dégradation apparait…
- Estimer la durée de vie et la vitesse de dégradation des performances. Évaluer la durée de vie d'un composant est en effet crucial pour la commercialisation du produit et les fabricants ont besoin de fournir une garantie à leurs clients. Par conséquent, ils doivent disposer d'une méthode qui leur permette d'estimer la durabilité de leurs produits, autrement dit, d'obtenir des informations sur le vieillissement d'un matériau dans les conditions normales d'utilisation, dans un temps raisonnable. [6]
- Valider le protocole d'essai : montrer sa reproductibilité au cours du temps et entre les laboratoires, déterminer les meilleures gammes de stress et l'améliorer.
- Évaluer la pertinence d'un modèle : déterminer si la simulation théorique est en accord avec l'expérience.
- Comparer différents produits, notamment leur résistance à un stress donné.
- Déterminer la conduite à tenir par l'opérateur durant le service : à quel moment inspecter le produit et le remplacer, les stocks à conserver…

Le but de l'essai doit être clairement identifié avant de définir le protocole afin de choisir des conditions pertinentes. [83] Selon le choix de l'essai, les stresses peuvent être appliqués de plusieurs manières [83] :

Stress constant : il s'agit de l'essai le plus commun. L'échantillon est soumis à des conditions constantes au cours du temps. L'équipement est donc relativement simple à mettre en place. De plus, les modèles de comportement avec un stress constant sont les mieux développés et peuvent être vérifiés expérimentalement. Pour cela, des échantillons sont en général soumis en parallèle à au moins 3 niveaux de stress différents et leurs évolutions sont comparées.

Stress par étapes : dans ce cas-là, les échantillons sont soumis à des niveaux de stress successifs de plus en plus élevés. Ils sont d'abord soumis à un faible niveau de stress pendant un temps donné. Si leurs performances n'ont pas diminué en dessous du requis à la fin de ce temps, ils subissent une nouvelle étape avec un stress plus élevé, et ainsi de suite jusqu'à atteindre la performance minimale acceptable. L'avantage est que la performance atteint obligatoirement et souvent rapidement le requis, puisque le stress est de plus en plus fort. Toutefois, rien ne garantit que la perte de performance observée soit représentative de la réalité, car ce mode de stress par étapes n'est pas observé dans les applications courantes et les mécanismes de dégradation provoqués par les niveaux de stress élevés ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux provoqués par les niveaux d'usage. De plus, il est très difficile de modéliser le comportement des produits dans ces essais. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature [85-88] mais peu ont été corrélés aux données et encore moins ont évalué la validité des conclusions obtenues. [83]

Stress progressif : les échantillons sont soumis à un stress qui augmente continuellement. De même que précédemment, des modèles pertinents sont difficiles à établir et donc les données sont difficiles à relier à une durée de vie en conditions d'usage. De plus, des équipements performants sont nécessaires pour maintenir une rampe d'augmentation constante.

Stress cyclique : certaines applications présentent des niveaux de stress cycliques. Par exemple les applications extérieures, les stress dans l'environnement varient en fonction du cycle jour et nuit, du cycle des saisons… Pour mieux reproduire cela, les essais peuvent utiliser des conditions cycliques. L'amplitude, la gamme de niveaux de stress et la fréquence du cycle doivent être prises en compte dans le modèle.

Stress aléatoire : certains stress sont appliqués de manière aléatoire lors de l'application, comme par exemple les rafales de vent qui frappent les matériaux en extérieur. Dans ce cas, un test peut être imaginé en prenant en compte les paramètres statistiques comme la distribution du stress au cours du temps, ses niveaux maximum, minimum et moyen… L'établissement d'un modèle serait trop complexe, l'essai est assimilé à un stress constant correspondant généralement au stress moyen de l'essai aléatoire. C'est une considération simpliste mais utile pour la modélisation.

Parmi tous ces types de vieillissement accéléré, les deux utilisés en large majorité sont ceux à stress constant et à stress cyclique. [83]

D'autre part, le plus simple tant à mettre en œuvre qu'à analyser est d'utiliser un seul facteur de stress à la fois. Néanmoins en usage, les matériaux sont souvent soumis à plusieurs stresses en même temps. Des couplages sont donc possibles entre ces facteurs, qui ne seront pas observés avec le test précédent. Pour s'approcher des conditions d'usage et reproduire les mécanismes réels de dégradation, plusieurs stress doivent donc être utilisés lors d'un essai. Toutefois, l'élaboration de protocoles prenant en compte plusieurs facteurs et donnant un résultat pertinent est complexe, tout comme la modélisation de l'effet de ces facteurs sur les performances. De plus, il est important de déterminer quels stress ont un impact réel. Par exemple, augmenter l'irradiance lumineuse sur un échantillon augmente également sa température, il faut donc dissocier l'effet de l'irradiance de celui de la température. [83]

Dans la plupart des applications à maturité (c'est à dire sur le marché depuis longtemps), des normes ont été établies pour répondre aux besoins des industriels en termes d'essais accélérés. Lorsque ce n'est pas le cas, les ingénieurs et chercheurs doivent effectuer un travail expérimental pour déterminer des protocoles adaptés, et ainsi contribuer au processus de normalisation. [83]

Une des difficultés pour conduire une étude de durabilité est d'obtenir des échantillons représentatifs. Le choix dépend encore de l'objectif final. Pour établir un modèle ou estimer la durée de vie ou la fiabilité d'un produit avec un protocole d'essai validé auparavant, il est préférable d'avoir des échantillons provenant de plusieurs lots au cours de la production, et ceci en nombre important. Au contraire, pour estimer la validité d'un essai et comparer les dégradations produites avec celles obtenues dans d'autres types d'essais, il est préférable d'utiliser des échantillons les plus homogènes possibles, tout en restant représentatif de la production. [83]

2. Vieillissements accélérés appliqués aux miroirs

A l'heure actuelle, il n'existe pas de consensus sur des protocoles pertinents pour l'étude de la durabilité des miroirs. Les essais mis en œuvre proviennent d'autres domaines, comme ceux du PV ou de l'automobile notamment, mais ils n'ont pas démontré leur pertinence pour l'application visée.

Les protocoles de vieillissement actuellement appliqués aux miroirs sont listés par organismes de recherche ou par fabricants de miroirs en Annexe I. La norme et le critère d'arrêt utilisés (temps ou dose) sont indiqués en fonction des informations spécifiées par les laboratoires et industries.

Les essais sont détaillés un par un dans les paragraphes ci-dessous. Ils ont fait l'objet d'un article de revue en 2016, [55] ainsi que d'un rapport de synthèse dans le cadre du projet STAGE-STE, où les laboratoires participants ont indiqués les tests qu'ils utilisaient. [25]

Une démarche de normalisation est en cours dans le cadre du projet européen STAGE-STE [15] auquel le CEA participe ; elle est détaillée dans le paragraphe 2.14. Au moment de l'écriture de ce manuscrit, une première proposition de norme a été faite par l'AENOR suite aux résultats de ce projet. Il est basé sur les protocoles mentionnés ci-après et les résultats obtenus par les partenaires de la tâche III du programme SolarPACES. Une prénorme a également été établie par le DLR et le CIEMAT pour les miroirs aluminium. [89]

2.1. Température constante

Ce test est le plus simple à mettre en œuvre. Les échantillons de miroirs sont exposés à une température constante à humidité relative ambiante (non contrôlée) et sans irradiance. La température doit être choisie inférieure à la température de transition des matériaux composant le miroir, sinon la dégradation ne sera pas représentative d'un vieillissement naturel. [25] Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux polymères, dont les propriétés peuvent changer drastiquement avec un faible écart de température.

Des essais ont été menés avec des températures allant jusqu'à 200 °C, mais cela ne semble pas pertinent, d'une part car une telle température n'est jamais atteinte dans les applications CSP, et d'autre part car les matériaux polymères employés ne supportent pas cette température. Des retours d'expérience recommandent de ne pas dépasser 80 °C pour les miroirs polymères. [90]

Ce test peut être utilisé pour calculer l'énergie d'activation des réactions liées au facteur de température par le biais d'une loi d'Arrhenius, s'il est réalisé à au moins trois températures différentes. Par exemple, 70 °C, 85 °C et 100 °C sont souvent utilisées. [25]]

De plus, les autres tests étant généralement menés avec une température supérieure aux conditions d'usage des miroirs, cet essai permet de comparer l'effet de la température seule à une combinaison avec d'autres paramètres comme les UV, l'humidité… Pour faciliter cette comparaison, il est préférable d'effectuer tous les vieillissements à la même température. [25]

2.2. Cycle thermique

Ce test permet d'évaluer la résistance aux cycles thermiques, en observant notamment l'apparition de fissures ou la délamination des couches des échantillons. Ce test peut être effectué selon les normes [25,91] : IEC 61215, Test 10.11 [92] ; IEC 62108, Test 10.6 option TCA 1 ou TCA 3 [93]. Ces trois normes proviennent respectivement des domaines des peintures et vernis, du PV et du CPV.

Dans le test selon la norme IEC 62108, Test 10.6 option TCA 3, la température varie selon 2000 cycles entre – 40 °C et 65 °C, avec à chaque fois un palier d'au moins 10 min dans un intervalle de ± 3 °C de la température limite. Le test IEC 62108, Test 10.6 option TCA 1, est le même hormis une température maximale de 85 °C et un nombre de cycles diminué à 1000, voir la Figure II-2.

Le test IEC 61215, 10.11 est identique au test IEC 62108, 10.6 option TCA 1 avec un nombre de cycles réduit à 200 au lieu de 1000. [91]

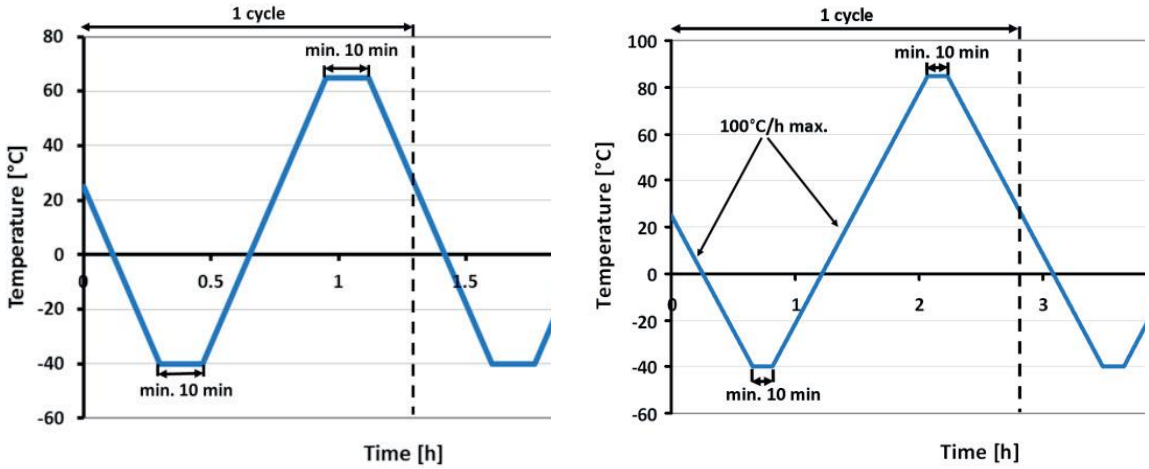


Figure II-2 : Cycle thermique IEC 62108, Test 10.6 (Option TCA 3) (à gauche) et IEC 61215, 10.11 ou IEC 62108, Test 10.6 (Option TCA 1) (à droite). [91]

2.3. Chaleur humide

Le test en chaleur humide (couramment appelé Damp Heat test et abrégé DH) permet d'évaluer la résistance à l'humidité des échantillons, en particulier la pénétration de l'humidité à travers les peintures.

Une norme pour ce test est IEC 62108, Test 10.7 a ou b. [93] Elle est issue du CPV. Dans le cas a, le test est effectué à 85 ± 2 °C pendant 1000 h. Ce test est similaire au test 10.13 de la norme IEC 61215, issue du domaine PV. [92] Dans le cas du test 10.7 b, la température est abaissée à 65 ± 2 °C h mais le temps est augmenté à 2000 h. Dans tous les cas, l'humidité relative est de 85 %. [25,91,93]

Le test à 85 °C conduit à des dégradations trop rapides et qui ne concordent pas avec celles observées en extérieur, probablement à cause de la température trop élevée pour les polymères et qui n'est jamais atteinte en milieu naturel. Le test à 65 °C pourrait conduire à des résultats plus pertinents. [91]

2.4. Condensation

Ce test permet d'évaluer le comportement des échantillons face à l'eau liquide condensée à leur surface. Si l'eau parvient jusqu'à la couche réflective, elle provoquera éventuellement sa corrosion. [25,91]]

Selon les normes ISO 6270-1 ou 2 prévues pour tester les peintures et vernis, les échantillons sont exposés à 40, 50 ou 60 °C (± 2 °C) et à 100 % d'humidité relative, pendant 480 h ou davantage. [94] La norme ISO 22975-3 [95] prévue pour tester les composants et matériaux du collecteur d'énergie solaire, en particulier la durabilité de la surface des absorbeurs. L'échantillon est refroidi par son support à une température de 40 °C tandis que la chambre est maintenue à 45 °C avec 100 % d'humidité relative, pendant au moins 600 h. [25]

2.5. Cycle thermique avec condensation

Ce test allie l'effet de la température à celui de l'eau condensée, avec l'objectif de créer une synergie des dégradations. En effet, la température peut causer des fissures dans les peintures, créant ainsi des points d'entrée pour l'eau. De plus, l'eau peut geler une fois à l'intérieur et aggraver les fissures. [25,91]

Il est décrit par la norme ISO 6270-2 [94] prévue pour tester les peintures et vernis d'où est issue la Figure II-3, et par la norme ISO 9142 [96] concernant les adhésifs.

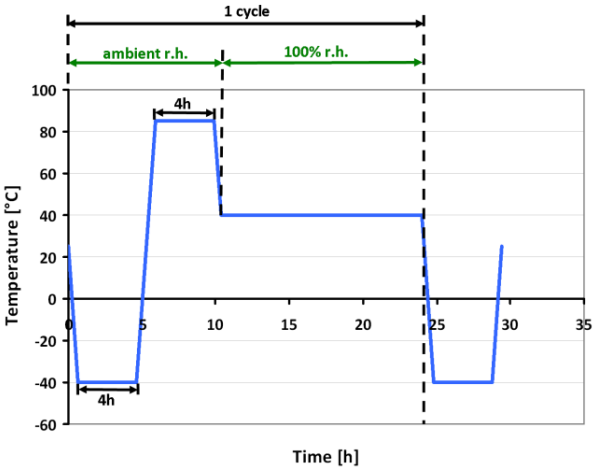


Figure II-3 : Cycle thermique avec humidité selon la norme ISO6270-2. [94]

2.6. Humidité gelée

Ce test est similaire au cycle thermique avec condensation, il permet d'étudier l'effet combiné de la température et de l'humidité. [25,91]

Cependant, selon la norme IEC 62108 [93] pour le CPV, il est composé de deux étapes : 400 cycles de – 40 °C à 65 °C, avec un palier d'au moins 10 min dans un intervalle de ± 3 °C de la température limite ; puis un palier de 20 h à 65 °C et 85 % HR suivi d'un autre à – 40 °C, d'une durée inférieure à 4 h avec des rampes de température inférieures à 100 °C/h. L'enchainement est représenté Figure II-4. La première étape doit comporter 10 à 18 cycles par jour, la deuxième 40 cycles, et l'ensemble doit durer environ 1500 h.

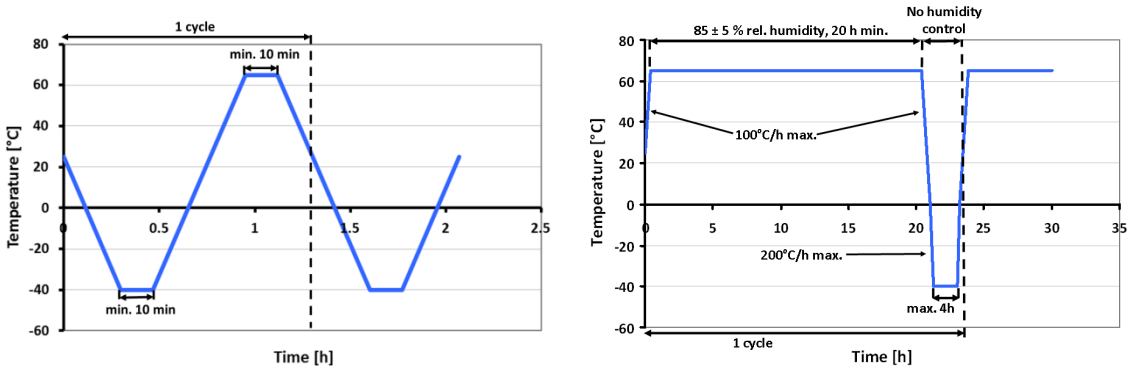


Figure II-4 : Cycle d'humidité gelée selon la norme IEC 62108. [91,93]

Le test peut aussi être effectué selon la norme ISO 9142, [96] prévue pour les adhésifs, selon le cycle indiqué en Figure II-5. Un premier palier est effectué pendant 16 h à 40 °C et 90 % HR, puis 4 h à – 10 °C sans contrôle de HR et enfin 6 h à 70 °C et 20 % HR. [25]

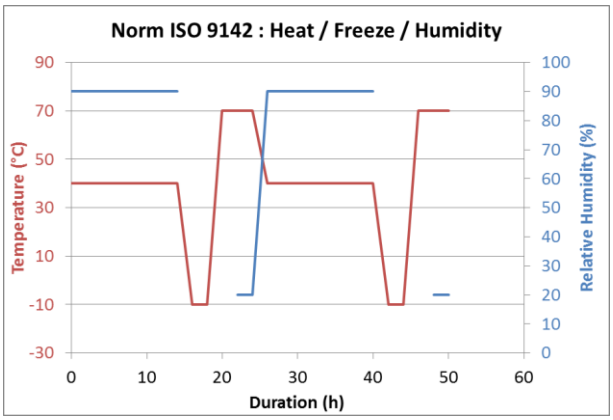


Figure II-5 : Cycle d'humidité gelée selon la norme IEC 9142. [25]

2.7. Photochimique

Il existe de nombreux protocoles différents pour provoquer le vieillissement des miroirs sous irradiance lumineuse seule, certains basés sur des normes et d'autres non. Des lampes à vapeur de mercure ou de xénon sont généralement utilisées. Des filtres optiques avec des lampes au xénon permettent de reproduire au mieux le spectre solaire, ou bien de conserver uniquement la partie du spectre dans le domaine ultraviolet, qui est le plus énergétique et le plus dégradant. Les lampes au mercure émettent un spectre de raie dans le domaine UV. [25]

Le procédé d'exposition des miroirs à l'irradiance est à prendre en compte. Notamment sur les miroirs verre, les peintures à base de polymères sont sensibles au photo-vieillissement. [56] Le vieillissement d'un même miroir sera différent s'il est exposé en face avant ou en face arrière et si l'autre face est protégée de l'irradiance ou non.

Certains des tests utilisés sont par exemple [25] :

- Exposition jusqu'à une dose de 15 kWh/m² entre 280 nm et 385 nm, avec au moins 5 kWh/m² entre 280 et 320 nm, selon la norme IEC 61215 [92], paragraphe 10.10, établie pour le domaine du PV.

- Exposition à 90 W/m² entre 300 and 400 nm avec des lampes au mercure, à 70 °C pendant 3 000 h à 10 000 h. Cette méthode est dérivée de la norme ISO 10640 [97] établie pour le photo-vieillissement des polymères.

D'autre part, le vieillissement peut être accéléré photochimiquement en exposant les échantillons en extérieur. [98] ATLAS a développé pour cela un système appelé EMMA (Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration) qui permet de concentrer le rayonnement solaire sur les échantillons, et plusieurs dispositifs ont été implantés sur les sites du NREL. Ce système a ensuite fait l'objet d'une augmentation de la dose concentrée sur les échantillons pour donner un nouveau système appelé Ultra-Accelerated EMMA, visible à gauche de la Figure II-6. [99]

Un autre système du même type nommé UAWS (Ultra-Accelerated Weathering System), aussi développé par ATLAS, permet d'atteindre une concentration de 100 fois la lumière du Soleil pour entre 50 et 60 fois la dose dans les UV. [65,100] Il est à droite de la Figure II-6.

Figure II-6 : Le système Ultra-Accelerated EMMA [99] à gauche et l'UAWS [65] à droite.

2.8. Photochimique avec humidité

Ce test permet d'évaluer l'effet combiné de l'humidité et de l'irradiance UV par un cycle de présence de ces deux facteurs de stress. La norme la plus commune est l'ISO 16474-3 [101], établie pour le domaine des peintures et vernis et qui remplace l'ISO 11507 [102] précédemment utilisée. Ce test est un cycle où les échantillons sont exposés 4 h à une irradiance UV, à 60 °C et HR ambiante, puis 4 h en condensation à 50 °C et 100 % HR. Ce cycle est répété pendant 1000 à 2000 h. La lampe utilisée pour l'irradiance UV est en général une lampe de type II, qui émet entre 290 et 400 nm, avec un pic à 340 nm. La puissance de la lampe équivaut à une fois celle du soleil. [25,91]

Une autre norme utilisée est la ASTM G 155, dont les conditions de tests sont : 2 X UV / 30 °C & 60 °C / 5 % & 60 % HR pendant 12 000 h. [103]

De même que pour les tests en irradiance seule, il est recommandé d'effectuer ce test avec des miroirs exposés en face avant et d'autres en face arrière pour les miroirs en verre.

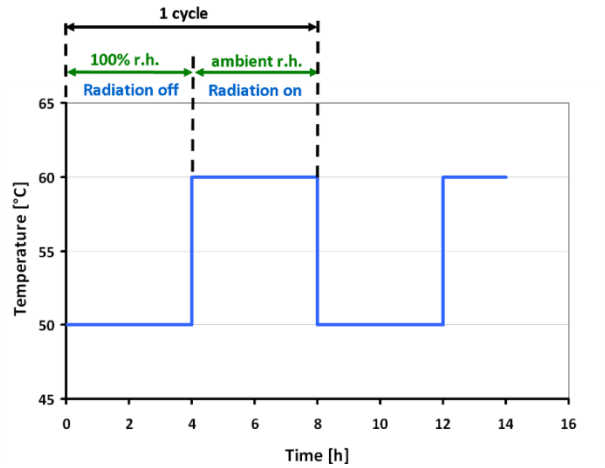


Figure II-7 : Cycle d'irradiance UV avec humidité. [25]

2.9. Photochimique avec eau liquide

L'effet de l'eau liquide diffère de celui de l'humidité. Combinée à une irradiance UV, ce test simule les dégradations dues aux gouttes de pluie déposées en surface qui s'évaporent ensuite avec le soleil. Une norme utilisée pour ce test est l'ISO 16474-3, établie pour le domaine des peintures et vernis [101] : 1000 h de cycle avec 5 h à 50 °C sous irradiance UVA-340 à 0,83 W/m²/nm, puis pulvérisation d'eau pendant 1 h à 25 °C sans irradiance. [25]

De même que pour le vieillissement sous UV seul, un essai en UV avec eau peut être accéléré au niveau de la dose d'irradiance et de l'eau tout en exposant les échantillons en extérieur. ATLAS a développé pour cela un système nommé EMMAQUA qui permet de concentrer les rayons du soleil sur les échantillons et de les asperger d'eau avec un cycle défini. Plusieurs sont implantés sur ses sites d'exposition extérieure, celui de Phoenix est montré sur la Figure II-8. Ce système correspond aux normes ISO 877-3 [104] et ASTM G90 [105]. Il a été utilisé pour le vieillissement des polymères, [106] et les résultats de cette étude ont montré que ce vieillissement accéléré était souvent en bonne corrélation avec les expositions naturelles pour les matériaux polymères utilisés. Toutefois, certains matériaux testés se sont dégradés de façon non représentative avec ce système. [106] D'une part, l'irradiance UV est de 5 à 6 fois celle de la lumière naturelle, et d'autre part, la concentration entraine une augmentation importante de la température, jusqu'à 150 °C à la surface des échantillons, et les polymères ne supportent pas bien ces températures. Ces stresses trop élevés peuvent donc engendrer des mécanismes de dégradation différents des mécanismes en service. [106]

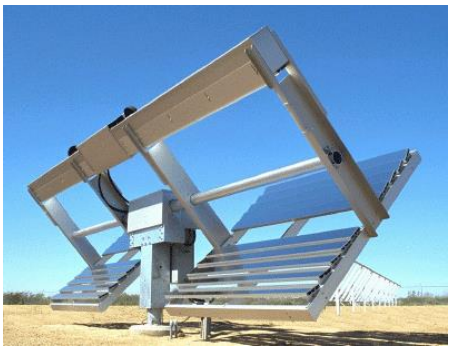


Figure II-8 : Un système EMMAQUA à Phoenix (Arizona). [68]

2.10. Brouillard salin

Décrit par la norme ISO 9227, [107] le test NSS (Neutral Salt Spray) permet d'évaluer la corrosion en simulant un environnement côtier. Cette norme a été établie pour les métaux et leurs alliages, les revêtements métalliques, les revêtements anodiques d'oxydes et les revêtements organiques sur des substrats métalliques.

Les échantillons sont exposés à une température de 35 °C, à 100 % d'humidité relative et une solution de NaCl (50 ± 5 g/L, pH = 6,5-7,2) est pulvérisée. La quantité de cette solution doit être ajustée pour obtenir un taux de condensation de 1,5 ± 0,5 mL/h sur une surface de 80 cm². Le test dure généralement 480 h. Les échantillons doivent être placés à un angle de 20 ± 5 ° de la verticale. [91,107]

Ce test peut-être accéléré par l'ajout de cuivre dans la solution saline, il s'agit alors d'un test CASS (Copper Accelerated Salt Spray). La température est de 50 °C et l'humidité relative de 100 %. La solution de NaCl (50 ± 5 g/L) contient en plus 0,26 ± 0,02 g/L de chlorure de cuivre (CuCl2) et son pH varie entre 3,1 et 3,3, ajusté avec de l'acide chlorhydrique (HCl), de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou du bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$). La durée de test est typiquement de 120 h. [91,107]

Le même type de chambre climatique est utilisé pour les 2 tests, cependant une fois qu'une chambre a servi pour le test CASS, elle n'est plus utilisable pour le test NSS du fait de la contamination de l'intérieur par les résidus de cuivre. [91]

Le test NSS est généralement considéré comme le plus pertinent pour accélérer la corrosion des miroirs car le test CASS est très agressif. Néanmoins, des échantillons qui avaient réussi les 480 h de test se sont dégradés trop vite en conditions réelles, il faudrait donc augmenter la durée du test ou raffermir le critère de réussite.

2.11. Polluants

Cet essai appelé test de Kesternich est établi par la norme DIN 50018 [108] du domaine de la corrosion des métaux. Il permet de simuler un environnement contenant des polluants agressifs issus des industries, en particulier l'impact du dioxyde de soufre. Les échantillons sont exposés à un cycle dont la première phase se déroule à 40 ± 3 °C et 100 % HR, avec un tiers ou alternativement deux tiers du volume de l'enceinte rempli avec du dioxyde de soufre pendant 8 h. Durant la deuxième phase du cycle, l'atmosphère est rétablie à température et humidité relative ambiantes pendant 16 h. Un cycle dure donc un total de 24 h. Il n'y a pas actuellement d'accord sur le nombre de cycles le plus pertinent. [25,91]

2.12. Erosion

Les tests d'érosion permettent d'évaluer les dégradations causées par le vent et le sable. Ces tests sont multiples et plusieurs normes peuvent être utilisées. Toutefois, ils sont difficiles à mettre en œuvre et les résultats obtenus sont à analyser avec précaution car ils ne sont pas toujours représentatifs des dégradations réelles subies par les réflecteurs, ni reproductibles. [91]

Plusieurs normes sont utilisées, par exemple les normes [25,91] :

- DIN 52 348 [109] dont le montage est représenté sur la Figure II-9,
- MIL-STD-810G, [110] issue des applications militaires,
- IEC 60068-2-68, [111] dont le domaine d'application concerne les produits électrotechniques.

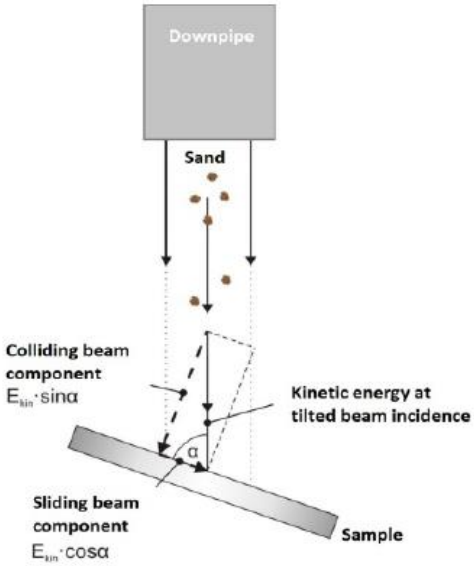


Figure II-9 : Montage pour un test d'érosion en accord avec la norme DIN 52 348. [109]

Une thèse a été récemment soutenue sur les problématiques d'érosion et d'abrasion pour les miroirs solaires, en partenariat entre la fondation MAScIR et l'INES. [112]

2.13. Abrasion

L'abrasion est observée lorsque les échantillons sont frottés par des particules abrasives, et elle survient notamment lorsque les miroirs sont nettoyés. Actuellement en pratique, les miroirs sont nettoyés une fois par semaine. [113-116]

De même que pour l'érosion, il existe différents protocoles basés ou non sur des normes de domaines diverses. Les paramètres sont donc à analyser avec précaution pour conclure sur les résultats. Les principales normes utilisées sont [25,91] :

- ISO 9211-4 [117] issue des domaines de l'optique et de la photonique,
- ASTM D4060-01, [118] ce test utilise un Taber pour user la surface des échantillons, mais il ne prend pas en compte la présence d'eau sur les échantillons, comme c'est le cas lors du nettoyage. Il faudrait donc l'adapter pour reproduire au mieux la réalité des centrales.

- ISO 11998:1992 [119] établie pour les peintures et vernis.
- ASTM 2486, [120] issue des tests pour les peintures.

2.14. Normalisation de protocoles spécifiques au CSP

Parmi toutes les normes mentionnées précédemment, il n'en existe actuellement aucune propre au domaine du CSP pour le vieillissement des miroirs solaires. Elles ont toutes été établies ou adaptées pour d'autres domaines, par exemple le photovoltaïque, l'optique ou encore l'étude des peintures. Les fabricants les ont choisies car ils les utilisaient déjà pour d'autres produits et les ont transposées telles qu'elles étaient pour les miroirs solaires. Les tests résultants sont plus ou moins pertinents et représentatifs.

Le CSP a donc besoin d'établir ses propres normes, et pour cela le projet européen STAGE-STE réunit plusieurs instituts dans le but de normaliser des protocoles de vieillissements accélérés. [25]

Les protocoles actuellement testés par les organismes de recherche impliqués dans ce processus sont recensés dans l'Annexe I. Les essais actuellement retenus pour la norme et publiés dans la prénorme en 2018 [121] sont listés dans le tableau ii-1.

Tableau II-1 : Protocoles de la prénorme de STAGE-STE. [121]

Protocole	Norme	Durée	Résumé des conditions
NSS	ISO 9227	480 h	T= 35±2°C, pH= [6,5-7,2] à T= 25±2°C pulvérisation de NaCl à 50±5 g/L avec un taux de condensation de 1,5±0,5 mL/h sur une surface de 80 cm²
CASS	ISO 9227	120 h	T= 50±2 ºC, pH= [3,1-3,3] à T= 25±2ºC pulvérisation de NaCl à 50±5 g/L et 0,26±0,02 g/L de $CuCL_2$ avec un taux de condensation de 1,5±0,5 mL/h sur une surface de 80 cm²
Condensation	ISO 6270-2	480 h	T=40±3°C, HR=100%, avec condensation
Cycle T-HR	/	240 h	4 h à T = 85±2°C, 4 h à T = – 40±2°C, Méthode A : 16 h à T = 40±2°C et HR = 97±3 %
UV et humidité	ISO 16474-3	2000 h	1 cycle : 4h sous UV à T = 60±3°C puis 4h à HR = 100% à T = 50±3°C

Les miroirs aluminium font l'objet d'un document prénormatif, publié sur le site internet de SolarPACES par le DLR et le CIEMAT en 2016. [89] Ce document a été mis à jour avec la sortie de la prénorme précédent pour les miroirs verre. [121] Les séquences de tests à effectuer indiquées dans le tableau ii-2 dépendent du climat où les miroirs seront mis en service. Trois grands types de climat ont été retenus : désertique (sec et chaud), extrêmement désertique (sec et chaud avec des tempêtes de sable fréquentes) et côtier (humide, salin et tempéré).

Tableau II-2 : Protocole de vieillissement à appliquer aux miroirs aluminium selon la prénorme du DLR et du CIEMAT. [89,121]

Méthode	Site de référence simulé	Nombre d'années simulées	ISO9227: CASS Test	DIN 52348: Sand trickling	ISO9227: CASS Test	ISO 16474-3, Méthode A, cycle n°1
A1	Désert extrême	2-3	-	180 g	2 h	480 h
A2		6-14	-	600 g	8 h	480 h
B1	Désert	2-3	-	5 g	8 h	480 h
B2		6-14	-	15 g	24 h	480 h
C1	Côtier	2-3	96 h	5 g	8 h	480 h
C2		6-14	312 h	15 g	24 h	480 h

2.15. Synthèse

Comme rappelé plus haut, les normes actuelles dérivent d'autres domaines tels que ceux des peintures et vernis ou encore du photovoltaïque. Le choix n'a pas été dicté par l'expérience des fabricants de miroirs sur le vieillissement de ceux-ci, mais il résulte plus simplement du fait qu'il repose sur des normes appliquées précédemment et qui ont été plus ou moins adaptées à ce nouveau domaine. Les critères permettant de définir si le test est réussi ou non ne sont donc pas toujours applicables aux miroirs CSP, et le critère de réussite se limite souvent à « aucun défaut majeur visible », comme dans la norme IEC 62108. [91,93] Cette notion est donc très sujette à interprétation, il est donc nécessaire de définir des critères quantitatifs impliquant les propriétés et les dégradations principales des miroirs : les réflectances spéculaire et hémisphérique, la corrosion par micro-piqûres (taille et nombre) et par les bords (rapport des surfaces réfléchissantes finale et initiale)… [91]

De plus, certains tests provoquent des dégradations non représentatives des vieillissements en conditions extérieures. Ces tests ne peuvent pas être utilisés pour prédire la durabilité des miroirs, en revanche, ils peuvent mettre en valeur les faiblesses d'une technologie et aider à son amélioration, à condition toutefois de vérifier la pertinence de cette faiblesse pour l'application. [25] Par exemple, les miroirs polymères sont connus pour se dégrader rapidement à de fortes températures, mais puisque les miroirs des centrales CSP n'atteignent jamais ces températures, il n'est pas nécessaire de modifier la technologie pour qu'elle y résiste.

Le vieillissement extérieur résulte de combinaisons de nombreux paramètres qui varient en permanence. Par conséquent, appliquer ces tests à différents échantillons d'un miroir à évaluer ne semble pas pertinent, au contraire, un même échantillon doit réussir une séquence de tests ou une combinaison de facteurs de stress adaptée pour être considéré comme durable. La plus grande difficulté réside dans l'établissement de cette séquence de tests. [91] Elle peut inclure par exemple un test d'abrasion, effectué en premier pour fragiliser le revêtement de peintures, puis un cycle thermique et enfin une étape de corrosion. [91] Une autre possibilité est d'alterner une irradiance avec une exposition au brouillard salin, afin de simuler un environnement côtier. [25]

Le travail de normalisation a été mené au sein du projet STAGE-STE, et les avancées actuelles ont été détaillées dans le paragraphe 2.14. Il a abouti à une première prénorme publiée par l'AENOR [121] mais qui pour l'instant ne satisfait pas les experts ayant œuvré à son établissement, car certains des protocoles choisis ne semblent au final pas pertinents. [122]]

3. Dégradations observées et mécanismes proposés dans la littérature

3.1. Miroirs verre

3.1.1. Anciennes technologies

Des études de durabilité sur les miroirs verres ont été menées dans les années 1980 par le *SERI* [17,123], le *Sandia National Laboratories* [124,125] et le *Pacific Northwest Laboratory* [126] notamment. Ces essais regroupaient des expositions en extérieur [17,124,125,127] et des vieillissements accélérés [17,123,126,128]. Certaines études ont proposés des mécanismes de dégradation d'un point de vue général en décrivant les grandes étapes, [124] ou en analysant plus spécifiquement une étape en particulier [126,129], comme l'impact des défauts présents à l'état initial [123,126,129] ou encore la dégradation des peintures [128] menant à la perte de protection des couches métalliques.

Il a été conclu de ces études que plusieurs mécanismes devaient intervenir en parallèle, avec des cinétiques dépendantes des conditions d'exposition, et donc qu'il était difficile d'analyser la dégradation des échantillons de manière exhaustive. [124] Toutefois, le rôle de l'eau dans la dégradation de l'argent a été mis en avant par plusieurs études [124,126,127,129], l'explication avancée étant qu'elle permettrait le transport des ions nécessaires au mécanisme de corrosion [129], ainsi que l'effet de la température [126], connue pour accélérer les réactions chimiques.

Les défauts observés étaient la corrosion par les bords [125,128,129] et par piqures des couches métalliques [125,128], l'agglomération de particules d'argent [126], la diffusion de l'argent dans le verre [126,129] et la peinture [126], la délamination des couches [125,126,129], le cloquage de la peinture [126], la dissolution des charges [128,129] et la modification chimique du liant [128].

Par exemple, la dissolution du carbonate de calcium se produit selon la réaction suivante [128,129] :

$$CaCO_3 + 2\,H_2O \rightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3 + 2\,H_2O \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + 3\,H_2O$$

Le test de Kesternich ou plus généralement des essais impliquant du dioxyde de soufre ou de l'acide chlorhydrique ont aussi été menés sur les miroirs. [123] La dégradation se produisait davantage à cause de défauts dans la couche protectrice, tels que des pores ou une faible adhésion avec la couche métallique, qu'à cause de sa perméabilité globale.

3.1.2. Technologies récentes

Des études sont actuellement menées sur les nouvelles technologies de miroirs, car les changements dans la composition et les procédés de fabrication ne permettent pas de transposer directement les résultats précédents. Un certain nombre d'études est reporté ci-dessous afin de donner une vue d'ensemble du travail réalisé par la communauté, elles

sont toutefois trop nombreuses pour que la liste soit exhaustive. D'autre part, un article [55] publié en 2016 recense les études de durabilité sur les miroirs, mais reporte uniquement les pertes de réflectance obtenues au détriment des autres dégradations observées.

NREL

Après que le SERI soit devenu le NREL (voir le chapitre I), les chercheurs ont été les premiers a travaillé sur les nouvelles technologies de miroir, dans la lignée de leur travaux sur les anciens miroirs. Ils ont effectué un grand nombre d'essais accélérés [51,52] qui n'ont toutefois pas permis de reproduire les dégradations observées au cours des multiples expositions extérieures menées en parallèle. [51,130] Ils ont cependant mis en évidence l'impact des UV, de la température et de l'humidité relative sur la perte de réflectance des miroirs en verre. [51,90] L'eau liquide est aussi présumée jouer un rôle dans la corrosion de l'argent. [52]

Ils ont d'autre part montrés que les miroirs en verre avec des peintures sans plomb étaient moins durables que ceux avec du plomb. [131]

Bien que les trois types de technologies soient étudiées au NREL, une grande partie de leurs travaux [47,52,90,132,133] concerne plutôt les miroirs polymères et ne sera pas détaillée ici.

DLR & CIEMAT

Les chercheurs du DLR et du CIEMAT ont réalisé plusieurs campagnes conjointes d'essais accélérés [14,91,122,134] et d'expositions en extérieur [62,122,130].

L'une d'elles [14,135] porte sur cinq types de miroirs en verre monolithiques exposés pendant trois ans à Newcastle (Australie). Le site a un environnement agressif, car il est situé à la fois en bord de mer et près d'une zone industrielle. Trois de ces miroirs n'ont pas été dégradés, alors que les deux autres ont subi des corrosions par piqures et sur les bords significatives. L'analyse des bords dégradés a révélé la présence de chlorures et de sulfates d'argent. La peinture présente des bulles et des trous, dont l'emplacement correspond aux piqures en face avant. Une délamination des couches de peinture et du verre a été observée, due à la disparition de la couche métallique.

Les essais accélérés menés étaient [14,135] : le NSS, le CASS, sous chaleur humide, un cycle alternant UV et humidité et un cycle thermique avec humidité. Aucun de ces tests n'a pu reproduire convenablement les dégradations observées en extérieur ; hormis éventuellement le CASS test mais dans des proportions bien moindres en 480 h que celles obtenues après trois ans sur site. [14,135] Ce test est donc loin de pouvoir simuler 30 ans en un temps acceptable.

Ils ont aussi étudiés l'impact d'une atmosphère acide avec un test de Kesternich. [136] Les miroirs monolithiques sont corrodés par piqures, dont la quantité et la taille augmentent avec le nombre de cycles effectués. Les défauts sur l'argent correspondent à des trous dans la peinture visible en face arrière. Ceci confirme que le dioxyde de soufre parvient à l'argent à travers la peinture des miroirs monolithiques, une fois celle-ci dégradée. Les miroirs laminés testés ne présentent pas de dégradation, car le dioxyde de

soufre ne peut pas traverser le verre. Les deux types de miroirs ont subi une faible perte de réflectance spéculaire au cours du test.

Des miroirs de la Nishio Glass Mirror Compagny sont exposés au MISP (Masdar Institute Solar Platform) près d'Abu Dhabi depuis 2009. [122] Les dégradations varient fortement entre les échantillons, certains sont peu dégradés et d'autres présentent une large corrosion qui débute aux bords. L'argent disparait et laisse alors apparaitre la peinture rouge depuis la face avant.

Une étude a été menée [122] par les chercheurs du DLR pour tenter de reproduire ces dégradations en utilisant les essais de la prénorme citée plus haut [121] et en augmentant les temps de test. Ces miroirs ont ainsi été testés en brouillard salin pendant 2000 h. [122] La corrosion par les bords a commencé mais reste minime, avec des points de corrosion inférieurs à 400 µm de diamètre. Les miroirs ont perdu plus de 4 % de réflectance spéculaire (mesurée au D&S à 660 nm, voir le chapitre III). Les mêmes miroirs ont également été testés en condensation pendant 2000 h, et le seul changement observé est l'apparition de bulles dans la peinture. La composition de cette dernière n'a cependant pas été étudiée d'un point de vue matériaux. Les autres tests n'ont pas non plus conduit à des dégradations significatives malgré le temps allongé par rapport à la prénorme, ce qui implique qu'elle n'est pas à même de reproduire les dégradations sur site et donc n'est pas adaptée aux miroirs.

Les chercheurs du DLR et du CIEMAT essayent aussi de reproduire l'érosion des miroirs observée en milieu désertique. [134] Le système mis en œuvre dans cette étude présente une bonne corrélation avec l'érosion observée sur des miroirs exposés au Maroc en milieu désertique. [134,137] D'autre part, une dépendance de l'abrasion avec l'angle d'impact et la quantité de sable utilisée a été trouvée. [134] L'étude a aussi montré que les miroirs verre étaient plus résistants à l'abrasion que les miroirs aluminium, ce qui était attendu compte-tenu que les miroirs aluminium sont dits de première surface et leur revêtement, sol-gel ou polymère, est fragile.

CEA

De nombreuses campagnes expérimentales ont été menées par le CEA mais peu de résultats sont publiés. L'un d'entre eux [138] présente une campagne réalisée sur un miroir monolithique fin et deux miroirs monolithiques épais dans le but de déterminer les facteurs de stress dégradant le plus la peinture. Elle comportait des expositions extérieures sur deux sites (Le Bourget-du-Lac et Cadarache), des essais en température (100°C), en humidité (45°C / 95% HR ou 85°C / 85% HR), en condensation (45°C / 95% HR avec un support refroidissant les miroirs à 40°C), sous irradiance constante (85°C, 65 W/m² dans les UV) ou en alternance avec une phase de pluie (85°C et 65 W/m² dans les UV pendant 27 min puis 45°C avec pulvérisation d'eau osmosée pendant 3 min).

Ce travail a montré que le facteur de stress le plus agressif pour le liant des peintures parmi ceux testés est l'irradiance UV, et que la dégradation est accélérée par la température et l'eau liquide. Cette dernière induit de plus une perte de certaines charges. Le carbonate de calcium notamment est très affecté, contrairement aux charges silicatées comme le talc. [138] D'autre part, le cycle alternant l'irradiance et la phase de

pluie a permis de reproduire le type de dégradations observé en extérieur pour le miroir monolithique fin. [138]

CEA & MAScIR

Des miroirs ont été exposés par des chercheurs du CEA et de MAScIR au Maroc pendant 470 jours sur un site désertique et un site de bord de mer. [112,139] Tous les miroirs du site désertique ont été peu dégradés au niveau de l'argent au cours de l'exposition. Les miroirs monolithiques exposés en bord de mer ont été rapidement corrodés par tous les bords, tandis que les miroirs laminés ont été fortement corrodés par les bords découpés uniquement. L'analyse microscopique des zones dégradées a montré qu'elles subissent d'abord une corrosion par petites piqures, qui grossissent avant de se rejoindre, conduisant ainsi à la perte totale de la couche métallique. Le jaunissement de la peinture, suivi par colorimétrie, semble bien corrélé à l'irradiance sur site. Toutefois, le jaunissement est plus important sur le site de bord de mer alors que l'irradiance est plus élevée sur le site désertique, ce qui montre que d'autres facteurs de stress entrent en jeu. Cette étude a mis en avant l'impact sur la corrosion du brouillard salin et de l'eau liquide se condensant sur les miroirs. [139]

Des essais accélérés ont été menés en parallèle de ces expositions extérieures pour étudier l'impact du sable sur la dégradation des miroirs. [112,140-142] Ils ont montrés que la perte de réflectance augmentait avec la vitesse d'impact du sable et que la dégradation était maximale avec une direction d'impact perpendiculaire à la surface. La forme des particules et la composition du sable, spécialement la présence de particule abrasives comme le quartz, impactent aussi le niveau de dégradation.

Fraunhofer

Une étude des chercheurs du Fraunhofer portant sur l''érosion et l'encrassement de miroirs verre en extérieur a comparé l'effet d'un climat désertique avec celui d'une atmosphère humide. [109] L'étude a été complétée par des essais d'abrasion en laboratoire selon la norme DIN 52 348. [109] Il a été conclu que l'encrassement était bien plus fort en atmosphère humide qu'en milieu aride, mais dans les deux cas, la couche de poussière accumulée a été retirée au nettoyage sans affecter les propriétés optiques. Les miroirs ont été peu abimés par l'érosion au bout des deux ans d'exposition extérieure, [109] et donc dans ce cas, le sable affecte peu la durabilité des miroirs.

Travaux communs

Les différents modes de dégradation observés durant les essais ont été recensés dans le cadre du projet STAGE-STE en 2015. [28] En exposition extérieure, la corrosion de l'argent se produit par piqures ou par zones entières et par les bords. [28] Les peintures peuvent être dégradées des façons suivantes : rayures, érosion, abrasion, farinage, changement de couleur ou de brillance, taches, délamination, lessivage, cloquage, salissures, photo-oxydation ou hydrolyse du liant, perte de charges. [28] Le verre peut subir une abrasion ou des dépôts en surface (salissures) qui ne peuvent pas être nettoyés. [28]

Un *Round Robin Test* [143] comparant les essais sélectionnés dans la prénorme [121] a été mené dans le cadre du projet STAGE-STE [15] par cinq instituts de recherche : CEA, CENER, CIEMAT, DLR et LNEG.

Les pertes de réflectance spéculaire observées, moins de 1 % dans l'ensemble des essais, ne sont pas significatives. Des points de corrosion apparaissent en essais NSS, CASS et dans le cycle température – humidité, en particulier à partir des bords découpés. Des bulles dans la peinture se forment dans les essais CASS et en condensation. [143] Ces essais ne permettent donc pas de reproduire les dégradations reportées précédemment dans les expositions en extérieur. Des essais complémentaires ont été réalisés en prolongeant le temps de test jusqu'à 2000 h, et les dégradations ne sont toujours pas représentatives. [122]

3.2. Miroirs aluminium

Boeing Engineering and Construction

L'intérêt pour les miroirs aluminium a débuté dans les années 1980 avec les travaux menés par l'entreprise « Boeing Engineering and Construction ». Des tests de vieillissements naturels et accélérés furent entrepris sur deux types de miroirs aluminium provenant des fabricants Dunmore et National Metalising, avec le système EMMA dans le désert de Sonora (USA). Les résultats obtenus ont montré que la réflectance spéculaire des miroirs Dunmore était restée stable pendant 6 mois alors que celle des miroirs National Metalising avait fortement baissé (41 % de perte). [144]

Université Texas Tech

En 1981, des chercheurs de l'université Texas Tech exposèrent plusieurs miroirs à l'aéroport de Crosbyton (USA) durant un an. Les miroirs étaient fixés sur les parois de boites en aluminium accrochées en hauteur. Une baisse de réflectance spéculaire de 8 à 12 % a été reportée au bout d'un an pour tous les échantillons. Les différentes dégradations observées sur les échantillons étaient : un phénomène de cloquage important, la face aluminium se détachant du substrat ; des échantillons tordus ou voilés ; des faces avant en partie désintégrées et des échantillons criblés de trous par la grêle. Les auteurs mettent en avant l'impact de la poussière formant des agglomérats qui empirent avec de longues périodes sans nettoyage. D'autre part, la délamination de la couche réflective peut être provoquée par la diffusion de l'eau entre le métal réflecteur et le substrat, par une corrosion galvanique ou par une corrosion par cellules à concentration lorsque des zones sont déficientes en oxygène. [127]

Université Nationale Autonome de Mexico

Des miroirs aluminium ont été exposés à Mexico par des chercheurs de l'Université Nationale Autonome de Mexico (Universidad Nacional Autonoma de Mexico). Cette ville possède un climat agressif car pollué. Il a cependant été montré qu'après 12 ans d'exposition extérieure, les miroirs avaient perdu en moyenne seulement 3 % de réflectance. [145,146]

Des tests accélérés ont été menés en parallèle pour évaluer la résistance des miroirs aux facteurs de stress de cet environnement. Les essais comportaient un test à 100 % d'humidité relative et à température ambiante, un test à température constante de 70 °C, un cycle thermique de – 50 °C à + 50 °C, un cycle à 60 °C puis un refroidissement dans l'azote liquide avec un palier d'1h à température ambiante entre les deux extrêmes, un test d'abrasion, une exposition au dioxyde de soufre et une immersion dans une solution saline (NaCl à 5 % en poids).

Les principaux paramètres conduisant à une dégradation étaient l'humidité et la solution saline. Les autres tests n'ont pas conduit à des dégradations concluantes, soit parce que les échantillons étaient résistants à ces facteurs, soit en raison de durées de vieillissement trop courtes, ou enfin soit parce que les niveaux de stress n'étaient pas appropriées. Par exemple, le refroidissement à l'azote liquide a été estimé trop brutal et il serait préférable d'utiliser une température moins basse. [145-147]

Il a été montré que lorsque le film de SiOx est trop fin, l'aluminium est entièrement corrodé. De plus, il se produit une corrosion de l'aluminium par micro-piqûres, correspondant probablement aux défauts dans la couche protectrice de SiOx, qui apparaissent tôt dans le vieillissement puis leur taille se stabilise. La formation d'alumine Al_2O_3, H_2O produite par la corrosion de la couche réflective semble sceller les défauts initiaux, empêchant ainsi la propagation de l'eau et donc poursuite de la corrosion. [147]

Université d'Uppsala

Des chercheurs de l'université d'Uppsala (Suède) ont étudié le vieillissement de matériaux réfléchissants, sur le site d'Älvkarleby (Suède) situé sur la rive d'un fleuve et à moins de 10 km des côtes. En particulier, quatre matériaux ont été exposés pendant 7 ans au maximum : de l'aluminium laqué avec du polyfluorure de vinylidène (PVDF), de l'aluminium anodisé, des feuilles d'aluminium évaporées sous vide et de l'acier inoxydable. [148] La réflectance spéculaire de l'aluminium laqué avec du PVDF décroit de 75 % à 64 % en 4 ans d'exposition extérieure. La réflectance spéculaire de l'échantillon d'aluminium anodisé était initialement à 80 % puis a décrut jusqu'à 33 % en 7 ans. Alors que sa valeur initiale était plus haute que celle de l'échantillon précédent, elle a rapidement diminué et atteint une valeur inférieure à la sienne à partir de 2 ans d'exposition. Une feuille d'aluminium évaporé sous vide fabriquée par 3M a été vieillie pendant plus de 6 ans sur le site et a perdu 4 % de réflectance spéculaire, passant de 85 % à 81 %. Le revêtement protecteur en PMMA s'était en partie dégradé, provoquant l'absorption d'une partie de la lumière et l'augmentation de la diffusion. Une dégradation par les bords a également été observée. L'aluminium sans protection se dégrade très rapidement et ne peut donc pas être utilisé comme réflecteur. L'acier inoxydable présente une très bonne stabilité dans le temps de la réflectance hémisphérique, passant de 66 % à 64 % en 4 ans, mais une réflectance spéculaire initiale de seulement 51 % qui diminue à 42 %, le rendant inapproprié aux applications nécessitant une haute réflectance spéculaire. [148]

En 2004, les chercheurs de cette université ont évalué un nouveau réflecteur aluminium protégé par un film en polyéthylène (PET) et collé sur une feuille d'acier inoxydable. Le miroir a été exposé un an sur le site d'Älvkarleby et soumis à des cycles

en chaleur humide et sous irradiance. Après 2000 h de vieillissement accéléré, sa réflectance spéculaire avait chuté de 77 % à 42 % à cause du craquèlement du film de PET et d'une corrosion de l'aluminium, tandis qu'il ne s'était pas dégradé en extérieur. [149,150] L'essai parait donc trop agressif pour simuler le climat de ce site.

Une autre partie de leur travail a consisté à exposer 5 types de miroirs aluminium en extérieur pendant 9 mois et à les étudier en vieillissement accéléré afin d'établir des corrélations entre les dégradations. Le test accéléré utilisé était un cycle variant entre 50 et 85 % HR, 40 et 80 °C, alternant les phases avec et sans irradiance. Toutefois, la résistance des échantillons ne correspondait pas aux dégradations observées sur site. L'étude n'a pas conclu sur une préconisation quant à ces miroirs, mais montre que davantage de recherche est nécessaire pour comprendre les mécanismes en jeu. [149,150]

NREL & DLR & CIEMAT

Le NREL a initié en 1994 un programme d'étude de matériaux réflecteurs en exposition extérieure, comprenant des miroirs aluminium. [151] Il a été rejoint l'année suivante par le DLR, puis le CIEMAT l'année d'après et tous ont rejoint la tache 3.3.2 « Materials Development and Testing » du programme SolarPACES sous la direction de l'IEA. Ce projet a pour objectif d'étudier le vieillissement extérieur, incluant l'analyse des données météorologiques, des tests accélérés et la qualification des propriétés optiques. [60] Ces travaux ont menés à la conclusion que les miroirs étudiés n'étaient pas adaptés aux applications CSP nécessitant une haute réflectance spéculaire, mais qu'ils pouvaient convenir aux applications utilisant la réflectance hémisphérique. [60]

Le DLR, le CIEMAT et le NREL ont effectués des vieillissements de miroirs aluminium à Almeria et Tabernas (Espagne), ainsi qu'à Miami (Floride), à Golden (Colorado), et à Phoenix (Arizona). [58] Ces miroirs avaient la structure suivante : substrat d'aluminium / Al_2O_3 anodisé / Al pur / SiO_2 / TiO_2 / SiO_2 (sol-gel). Une vue en coupe d'un échantillon non vieilli est présentée sur la Figure 10.

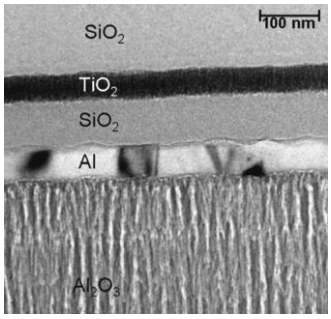


Figure 10 : Vue en coupe d'un échantillon. [58]

Les échantillons présentaient des spots de corrosion, en particulier sur les sites proches des côtes. Une analyse MEBT (microscopie électronique à balayage par transmission) a montré que la dégradation avait lieu dans la couche d'aluminium pur, mais qu'elle était initiée dans la couche Al_2O_3, tandis que les couches supérieures de SiO_2 et TiO_2 n'étaient pas dégradées. Cette corrosion sous un film de revêtement est similaire à une corrosion filiforme. Des bulles d'hydrogène produites durant la corrosion provoquaient des microfissures dans les revêtements. D'autre part, une perte de

réflectance spéculaire était entrainée par l'augmentation de la rugosité de surface du revêtement et donc de son caractère diffus. [58]

DLR & CIEMAT

Le CIEMAT et le DLR ont effectué des vieillissements accélérés en atmosphère corrosive selon le test de Kesternich. [136] Les miroirs avec un revêtement protecteur n'ont pas montré de détérioration, tandis que les miroirs avec seulement l'aluminium anodisé montrent une corrosion par maculage de spots brillants. Il s'agit de plus d'une corrosion inter-granulaire qui débute entre les joints de grains. D'autre part, un dépôt blanc est observé sur les échantillons dégradés, il peut s'agir d'un produit de corrosion issu de la réaction entre le dioxyde de soufre et l'aluminium. Les réflectances spéculaires et hémisphériques des miroirs avec un revêtement protecteur restent stables. En revanche, l'un des miroirs anodisés perd en réflectance tant spéculaire qu'hémisphérique, tandis que le deuxième type d'aluminium anodisé perd seulement en réflectance spéculaire.

Ils ont conduit un important projet d'exposition extérieure des miroirs aluminium sur 9 sites différents en Espagne, au Maroc et aux Emirats Arabe Unis durant 30 mois. [152] Ces échantillons avaient une structure : substrat d'aluminium / Al_2O_3 anodisé / Al pur / SiO_2 / TiO_2 / protection. L'ensemble Al pur / SiO_2 / TiO_2 est appelé la couche PVD et permet d'améliorer la réflexion. Certains échantillons testés ne la possèdent pas.

En parallèle, une campagne de vieillissements accélérés fut menée sur les échantillons, avec les essais : NSS, CASS, DH, UV/humidité, humidité gelée, condensation, cycle thermique avec condensation, test de Kesternich ainsi que des combinaisons de ces tests. [152]

Cinq types de défauts ont été identifiés en extérieur : corrosion de la couche PVD, micro-piqures de la couche PVD, piqures sur la couche d'aluminium, abrasion du revêtement protecteur et des salissures permanentes. Ces défauts ont été reproduits respectivement par les essais NSS, UV/humidité, CASS, test d'érosion et test UV/humidité en présence de poussière. Aucun test ne permet de reproduire l'ensemble des dégradations, une combinaison est nécessaire. Le nombre de micro-piqures de la couche de PVD atteint une stabilisation tant en extérieur que dans le test UV/humidité. Ainsi, 480 h de test suffisent pour simuler la dégradation obtenue en 30 mois. Le test CASS permet de reproduire la corrosion par piqures sur la couche d'aluminium, et il a été établi que 164 h correspondaient à 5 ans d'exposition extérieure. [152]

3.3. Synthèse

Le retour d'expérience sur ces différents essais a montré que les UV [25,138] et l'eau liquide [124,126,127,129,138] jouent un rôle majeur dans les dégradations, qui sont de plus accélérées par la température. [25,138]

Bien que les compositions des anciens miroirs en verre diffèrent des nouveaux, les dégradations observées en essais accélérés comme en extérieur sont similaires. Elles sont toutefois plus rapides pour les miroirs sans plomb. [131] Elles incluent en particulier : la corrosion par les bords [14,125,128,129,135,139] et par piqures des couches

métalliques [14,125,128,135,136,139], l'agglomération de particules d'argent [126], la diffusion de l'argent dans le verre [126,129] et la peinture [126], la formation de chlorures et de sulfates d'argent, [14,135] la délamination des couches [14,125,126,129,135], le cloquage de la peinture [14,126,135,143], la dissolution des charges [128,129,138] et la modification chimique du liant [128,138,139].

Les miroirs aluminium se sont révélés sensibles à l'humidité et au brouillard salin, [145-147] notamment quand la couche de protection de la face réfléchissante présente des défauts. [147] L'abrasion par le sable est aussi un facteur de stress important. [152] Les dégradations sur les miroirs aluminium sont : corrosion de l'aluminium (couche Al_2O_3) par micro-piqûres [58,147,152] ; dégradation de la couche protectrice de surface [148,149,152] ; microfissures dans les revêtements [58] ; augmentation de rugosité [58] ; salissures permanentes [152].

Des travaux ont également été menés sur les miroirs polymères [47,52,90,132,133] mais n'ont pas été présentés dans ce manuscrit car cette technologie est la moins mature. Peu de fabricants sont arrivés au stade de la commercialisation et encore moins arrivent à s'y maintenir (voir le chapitre I). De plus, la structure d'un type de miroir a un autre varie énormément et il est donc difficile de dresser des comparaisons pertinentes. Comme ils ne sont pas traités dans la suite de cette thèse, ils ont été écartés de l'état de l'art de ce chapitre.

Beaucoup de travaux ont été fait sur les miroirs, comportant des essais accélérés et des essais sur site. Les essais accélérés ont été définis en appliquant les normes et usages d'autres domaines, sans démarche scientifique de transfert basée sur les mécanismes en jeu en fonction des facteurs de stress appliqués sur les matériaux. Les dégradations observées sont ensuite comparées à des dégradations obtenues sur des sites d'expositions extérieures pour évaluer la représentativité du test. Bien que plusieurs études aient réfuté la pertinence de certaines conditions d'essais, [14,122,135,143] les mêmes types d'essai sont toujours appliqués et ont été proposés comme norme. [121]

Cette méthode ne peut conduire à l'établissement des bons tests accélérés ni à une prédiction de durée de vie. Or, une méthodologie est largement utilisée et décrite dans des domaines technologiques matures desquels elle est issue. Le domaine du CSP n'étant lui-même pas tout à fait mature, il n'a pas encore réussi à appréhender ces concepts. Nous avons fait le choix d'explorer cette voie dans le cadre de cette thèse. La méthodologie qu'il nous parait propice de suivre est donc développée dans la suite de ce chapitre.

4. Méthodologie de prédiction de la durée de vie

4.1. Présentation

Afin de pouvoir déterminer la durée de vie d'un matériau, des données sur son comportement en conditions naturelles sont nécessaires. En effet, il faut au préalable avoir une connaissance minimale de principaux mécanismes de dégradation qui devront être reproduits en conditions accélérées. Des données sur les conditions environnementales et de fonctionnement propres au système sont également nécessaires afin de déterminer les facteurs de stress qui s'exercent sur les échantillons.

L'identification de ces facteurs permet ensuite de proposer les protocoles de vieillissement accéléré pertinents pour aller vers la prédiction de durée de vie. La dernière étape consiste à valider ces protocoles en vérifiant qu'ils conduisent, de façon accélérée, aux dégradations qui ont été observées au départ pendant les vieillissements naturels.

Cette méthodologie générale pour prédire la durée de vie à partir de vieillissements accélérés est présentée Figure II-11. Elle se déroule en trois étapes [82,153] :

- Analyse initiale des risques et des défaillances potentielles,
- Sélection des essais et des méthodes de caractérisation basées sur les facteurs de stress du microclimat,
- Établissement de modèles mathématiques ou lois de comportement et essais de vieillissement accéléré et extérieur.

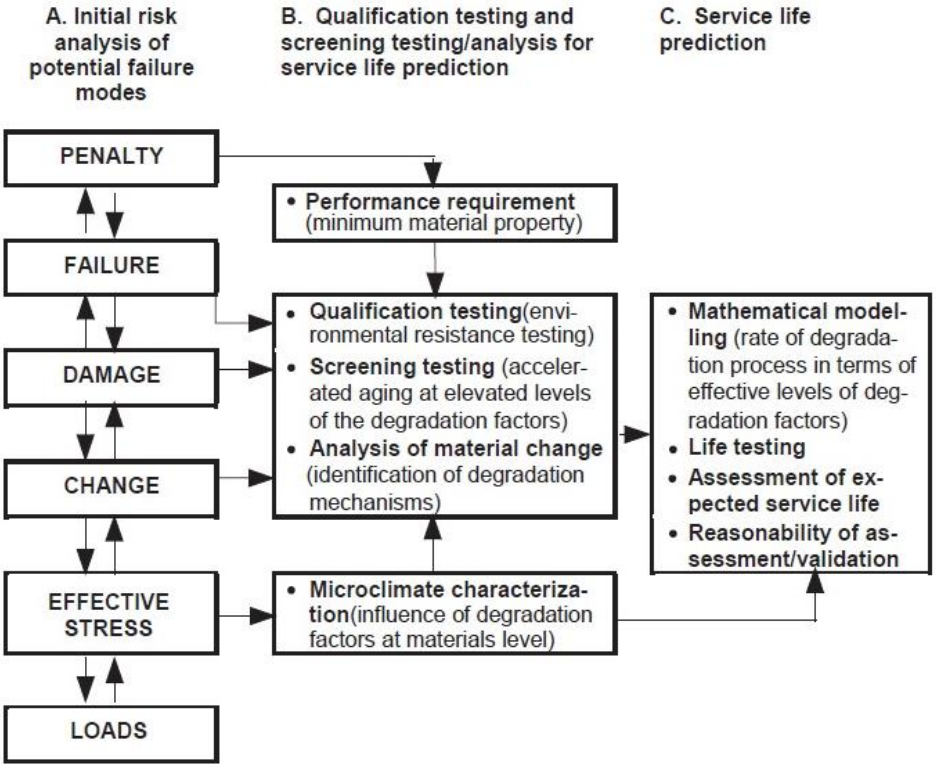


Figure II-11 : Analyse du mode de défaillance pour la planification de tests accélérés pour la prédiction de la durée de vie. [153]

Les termes utilisés dans ce schéma sont décrits ci-dessous :

- « PENALTY » ou pénalité : définit l'impact économique de la défaillance du composant.
- « FAILURE » ou défaillance : définit le requis de performance, c'est-à-dire un niveau quantifié au-dessus duquel une ou plusieurs propriétés (optique, mécanique…) doivent être maintenues durant une période définie correspondant à la vie du composant.
- « DAMAGE » ou dommage : définit les types de défauts pouvant conduire à une défaillance.

- « CHANGE » ou changement : définit un changement dans la structure ou la composition chimique d'un matériau du composant qui peut résulter en un dommage.
- « EFFECTIVE STRESS » ou facteur de stress : définit quantitativement les facteurs du microclimat qui peuvent impacter significativement la durabilité.
- « LOADS » ou charge : définit les conditions environnementales macroscopiques, point de départ pour déterminer les facteurs de stress du microclimat.

Une telle méthodologie n'a pas encore été adoptée dans le domaine du CSP, mais des méthodes générales ont été développées par des statisticiens [83,154,155] et sont appliquées dans d'autres domaines, proches comme le solaire thermique [82,153] ou totalement différents comme la micro-électronique [156,157]. Le but de ce travail est donc de définir les principes qui permettront de transposer cette méthodologie au domaine du CSP en l'adaptant aux miroirs.

4.2. Analyse de risque

En se basant sur cette méthode, la première étape est d'effectuer une analyse de risque. Cela consiste à dresser une liste des défaillances potentielles avec leurs risques, les matériaux et propriétés fonctionnelles impactés ainsi que les facteurs de stress en jeu. Cette analyse doit être faite notamment à partir de l'observation et du retour d'expérience dans les conditions normales d'utilisation du système ou du matériau étudié. De plus, il faut sélectionner les méthodes de tests, décrire leurs résultats prévisionnels et classer leur pertinence pour l'application. Pour terminer, toutes les données disponibles sur le composant et ses matériaux doivent être compilées et intégrées à l'étude. [153,158] Il faut donc au préalable expliciter la fonction attendue par l'utilisateur, avec la performance associée et sa durée de vie quantifiées ; puis identifier les propriétés fonctionnelles permettant le maintien de cette performance ainsi que les méthodes de test et d'analyse de ces propriétés.

Dans notre cas, les propriétés fonctionnelles des miroirs ont été définies précédemment au paragraphe 8.1. La propriété fonctionnelle majeure est la réflectance spéculaire, qui doit conserver 90 à 95 % de sa valeur initiale pendant 20 à 30 ans. [48,49]]

Le risque comprend trois critères : la sévérité, la probabilité d'occurrence et la probabilité d'échapper à la détection. La sévérité est une évaluation des conséquences (sécuritaires, économiques, environnementales…) au cas où la défaillance adviendrait. La probabilité d'occurrence caractérise la possibilité (faible ou élevée) que cette défaillance survienne pendant la période de service. La probabilité d'échapper à la détection traduit la possibilité que le défaut ou changement de propriété échappe à une détection qui aurait pu permettre d'éviter cette défaillance. Le risque RPN (Risk Probability Number) est donc calculé selon l'équation (4), en fonction de la sévérité S, de la probabilité d'occurrence P_O et de la probabilité d'échapper à la détection P_D. [82]

$$RPN = S \times P_O \times P_D \quad (4)$$

Les différents paramètres peuvent être pondérés sur une échelle de 1 à 10, par exemple selon les critères indiqués dans le Tableau II-3. [82]

Tableau II-3 : Pondération des critères de risque. [82]

Sévérité	RPN	Probabilité d'occurrence	RPN	Probabilité de détection	RPN
Pas d'effet sur le produit	1	Jamais ou presque	1	Toujours détectée Probabilité > 99,9 %	1
Petit effet sur le produit mais pas sur sa fonction	2-3	Très peu probable	2-3	Probabilité normale > 99,7 %	2-5
Risque de défaillance de la fonction	4-6	Peu probable	4-5	Probabilité certaine > 95 %	5-7
Défaillance certaine de la fonction	7-9	Probabilité modérée	6-7		
		Haute probabilité	8-9	Probabilité faible > 90 %	8-9
Défaillance pouvant affecter la sécurité	10	Très haute probabilité	10	Non détectée	10

Le risque associé à chacun des modes de dégradation permet de déterminer lesquels doivent être étudiés plus profondément et lesquels sont négligeables. En effet, pour des raisons économiques et pratiques évidentes, tous les modes de dégradations ne peuvent pas être étudiés avec la même attention.

4.3. Mécanismes prédominants

La deuxième étape consiste à déterminer quel mécanisme de dégradation est prédominant et donc quels sont les facteurs de stress majeurs. Pour cela, des essais sont réalisés en combinant les conditions les plus critiques pour le matériau, déterminées lors de l'étape de recherche précédente. Les changements clés sont suivis avec les analyses préalablement choisies. Les tests de vieillissement accélérés évaluent qualitativement la sensibilité du composant aux différents facteurs de stress, ce qui permet de déterminer quelles sont les dégradations les plus susceptibles de survenir dans les conditions de l'application.

Des mécanismes communs de dégradation des performances sont présentés ci-dessous (le terme anglais est précisé entre parenthèses en italique) : [83]

- Fatigue (*Fatigue*) : le matériau est endommagé par une répétition de sollicitations mécaniques. Le vieillissement accéléré le plus classique consiste à augmenter la charge. D'autres stress peuvent être augmentés, comme la température et les composés chimiques (eau, oxygène…).

- Fluage (*Creep*) : déformation lente du matériau sous une charge constante. Un vieillissement typique consiste à augmenter la charge ou la température, parfois avec des cycles ou l'ajout de composés chimiques.
- Fissuration (*Cracking*) : le matériau craque et se fissure. Un vieillissement typique consiste à augmenter la charge, la température ou les composés chimiques.
- Usure (*Wear*) : une friction au cours de l'application peut endommager le matériau. Le vieillissement peut être accéléré en augmentant la vitesse de friction, la charge, la température, la lubrification et la concentration en composés chimiques (l'humidité en particulier).
- Corrosion / Oxydation (*Corrosion* / *Oxidation*) : réaction chimique du matériau avec par exemple le dioxygène, l'eau, le sel, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, le fluor, les sulfures, les acides et les alcalins. Le vieillissement peut être accéléré en augmentant la température ou la concentration en composés chimiques, et en ajoutant des activateurs ou catalyseurs.
- Dégradation environnementale (*Weathering*) : effet des conditions environnementales sur le matériau lors d'applications extérieures. La dégradation implique généralement de la corrosion, de l'oxydation, du ternissement ou d'autres réactions chimiques. Le vieillissement peut être accéléré en augmentant la température, l'irradiance (intensité et diminution de la longueur d'onde) ou la concentration en composés chimiques tels que l'humidité, l'oxygène ou l'ozone, le sel, les sulfures…

4.4. Modélisation

La troisième étape consiste à établir des modèles mathématiques ou des lois de prévisions du comportement caractérisant les mécanismes de dégradation observés. Les paramètres considérés sont issus des vieillissements accélérés et une durée de vie peut ainsi être estimée. [82]

Pour que cette estimation soit valide, il faut toutefois que le test sélectionné reproduise les mécanismes de dégradation qui prédominent lors de l'utilisation réelle. Par conséquent, les résultats prévus doivent être confrontés à des vieillissements outdoor effectués sur des sites représentatifs des conditions pour l'application visée. [82]]

De plus, il est souvent difficile de connaitre le facteur d'accélération, c'est-à-dire le rapport entre le temps de vieillissement accéléré et le temps réel où les mêmes dégradations sont observées. En effet, nous rappelons que le vieillissement résulte de l'application de plusieurs facteurs de stress qui se combinent. De même durant les tests en vieillissement artificiel, il est difficile de déterminer un facteur d'accélération car il s'agit d'une combinaison des facteurs d'accélérations de chaque paramètre. [82]

Même si cette étape intervient à la fin de la méthodologie, les modèles doivent être envisagés lors de la planification des essais. En effet, toutes les variables nécessaires pour paramétrer le modèle doivent être mesurées au cours des essais. Si ce n'est pas le cas, les résultats des essais peuvent se révéler inutilisables avec certains modèles par manque de données. [83]

5. Analyse de risque appliquée aux miroirs solaires

5.1. Facteurs de stress

Afin d'établir des tests de vieillissement pertinents, il est nécessaire de définir les contraintes (facteurs de stress) qui s'exercent sur les miroirs en conditions d'utilisation. Deux types de facteurs de stress sont à prendre en compte : facteurs externes et facteurs internes. Les facteurs dits externes concernent les facteurs environnementaux, qui ne dépendent que du lieu d'implantation de la centrale ; tandis que les facteurs dits internes concernent tous les stress liés aux conditions de fonctionnements de la centrale et à la technologie de miroir.

Ces différents facteurs de stress ne provoquent pas la dégradation de tous les miroirs de manière équivalente, c'est pourquoi ils convient de les hiérarchiser. Cette hiérarchie dépend du site de construction envisagé ainsi que des technologies de miroir, car toutes ne sont pas sensibles aux mêmes dégradations.

5.1.1. Facteurs externes

En comparant les zones d'implantations et une carte des climats comme cela a été fait au 5, il ressort que les facteurs de stress présents sont les suivants :

- **Température ambiante** [90,126,138,159] : une température élevée accélère les dégradations ; une température négative gèle l'eau présente sur les miroirs ou infiltrée dans les couches, causant des fissures et des délaminations. Il faut également tenir compte de la cinétique et de l'amplitude de la variation de température. Les forts écarts en température peuvent entraîner des dilatations différentielles des couches ou des points de fixation des miroirs engendrant des contraintes mécaniques responsable de dégradations.
- **Lumière** [56,90,138,159] : les dégradations sont principalement liées au rayonnement UV, qui est très énergétique compte tenu de la faible longueur d'onde du rayonnement incident, cependant l'ensemble du spectre solaire peut aussi jouer un rôle (augmentation de la température par absorption…). Pour les peintures, le rayonnement UV est identifié comme la première cause environnementale de dégradation. L'absorption des UV provoque la rupture de liaisons chimiques et la formation de radicaux libres qui propagent une réaction radicalaire en chaine, entrainant entre autres rupture et/ou formation de liaisons.
- **Humidité** [56,90,138,159] : elle favorise la corrosion de la couche réflective, dégrade les couches de peintures des miroirs monolithiques et les couches inorganiques de surface des miroirs de première surface (aluminium et polymère).
- **Eau liquide** [124,126,127,129,138] : sa présence est due à la pluie, à la rosée ou encore aux eaux de nettoyage. Elle favorise la corrosion de la couche réflective et dégrade les parties organiques.
- **Brouillard salin** [14,139] : il favorise la corrosion de la couche réflective et peut également participer à la décohésion des peintures par dissolution des charges et hydrolyse des liants.

- **Polluants atmosphériques** [123,136] : ils sont à la base de réactions physico-chimiques modifiant la composition ou la structure des couches du miroir. Les polluants présents dépendent de l'emplacement de la centrale.
- **Vent** [112,137,140-142] : il cause l'érosion du miroir par le transport de particules à grande vitesse, transporte les particules de brouillard salin, provoque une déformation mécanique, décolle les couches du miroir lorsque leur adhésion est faible.
- **Poussière ou salissure** [116,160-162] : elle est la cause d'une perte de la réflectance spéculaire par augmentation de la partie diffuse et induit un ombrage de la couche réflective. Actuellement, les miroirs sales sont lavés par des techniques utilisant des brosses et de l'eau. Le frottement sur la surface ainsi que la présence d'eau liquide peuvent engendrer des dégradations de la face avant (rayure, abrasion et les mêmes que la pluie). Tant que les salissures peuvent être nettoyées, elles ne sont pas considérées comme une dégradation du point de vue de la durabilité. Néanmoins lorsqu'elles ne sont pas nettoyées avec une fréquence suffisante, elles s'agrègent et deviennent impossibles à enlever sans dégrader la surface.
- **Sable** [112,137,140-142] : il cause l'érosion et l'abrasion de la surface du miroir qui devient plus rugueuse et entraîne une perte de réflectance.
- **Grêle** [6] : elle provoque des impacts mécaniques pouvant casser les miroirs ou générer des fissures. Ces points de fragilisation peuvent ensuite faciliter la dégradation.
- **Impact de la faune et de la flore environnante** [163] : la présence de la centrale et son fonctionnement, notamment l'utilisation de grande quantité d'eau pour le nettoyage, modifient généralement la faune et la flore locales. L'impact sur le vieillissement des miroirs n'est pas encore bien étudié ni connu mais c'est un phénomène constaté. Par exemple, le retour d'expérience de la centrale Ivanpah montre que les miroirs des Héliostats sont cassés par les oiseaux qui les percutent car ils les confondent avec des surfaces d'eau.

La zone d'implantation des centrales implique donc que les miroirs soient exposés en permanence à des environnements agressifs favorisant leur dégradation.

5.1.2. Facteurs internes

Les contraintes internes sont propres à chaque technologie de miroir et de centrale. Par exemple, un miroir verre épais est plus lourd qu'un miroir verre fin et aura une charge statique plus importante. Les facteurs de stress notoires sont les suivants [49] :

- **Température des matériaux** : les rayons du soleil chauffent la surface des miroirs et le support métallique, causant une différence avec la température ambiante qui peut par exemple conduire au phénomène de rosée. Le gradient de température induit par la structure sur la surface du miroir a également un impact sur la salissure de celui-ci. Le phénomène n'est pas décrit dans la littérature mais a été observé sur site. Une explication avancée est que le

gradient de température entraîne des mouvements de convection de l'air locaux favorisant le dépôt de salissure sur des zones spécifiques de la surface.[1] Par ailleurs, ce gradient peut également jouer sur l'énergie de surface du miroir et ainsi favoriser l'adhésion des particules.

- **Poids des miroirs** : induit une charge statique et donc une contrainte mécanique.
- **Fixations** : peuvent être des zones de rétention d'eau et initier la corrosion. Elles sont également un point de pression sur les miroirs qui peut les fragiliser.
- **Structure du champ solaire** : dans les centrales Fresnel et à tour, à certains moments de la journée, le rayonnement direct n'est plus réfléchi sur l'absorbeur mais sur la face arrière du miroir précédent. La face arrière subit alors une irradiance importante qui peut accélérer sa dégradation. De plus, la disposition détermine quelle partie des réflecteurs sera soumise aux vents dominants (s'il y en a sur le site) et elle a un impact sur les vents locaux et la température ambiante.
- **Nettoyage** [112,142,164,165] : induit une érosion par l'action mécanique si un frottement est utilisé, et une exposition aux solvants (eau, alcool…) qui peut entraîner des réactions physico-chimiques supplémentaires. Le nettoyage doit être régulier pour éviter l'accumulation de salissures, qui sinon devient irréversible passé un certain temps. Un nettoyage est généralement recommandé une fois par semaine. L'opération de nettoyage en elle-même, qui se fait actuellement à l'aide de camions équipés de brosses, peut engendrer la casse des miroirs à cause d'erreurs de manipulation.

5.1.3. Microclimat

Jusqu'à présent, les études se basent sur le climat global du site d'exposition car les données sont en général issues de stations de mesures existant à proximité du site d'implantation. Cependant, le climat au plus proche des miroirs n'est pas le même que l'atmosphère ambiante mesurée autour de la centrale. Il résulte certes des facteurs environnementaux, mais aussi des technologies de centrales et de miroirs adoptées. Par exemple, la concentration du flux d'irradiance entraine une augmentation de la température au niveau du champ solaire. Une étude interne a montré que les conditions au niveau des miroirs ne sont pas identiques aux conditions alentours. Cette démarche n'est pas spécifique à l'application CSP, elle est au contraire appliquée dans les domaines plus matures. A titre d'exemple, des travaux ont été menés sur le solaire thermique plan [82] ou encore sur le PV [84,166-168] et ils montrent la différence entre le micro et le macroclimat, en soulignant ainsi l'importance de ces données pour la hiérarchisation et l'évaluation pertinente des niveaux de stress.

Il est donc important de positionner des capteurs de température, d'humidité, de vent, etc. sur le miroir ou au plus proche de son plan pour connaître le microclimat réellement perçu par ce miroir. À noter que tous les miroirs au sein d'une même centrale

[1] Hypothèse émise par O. Raccurt suite à la constatation du phénomène sur plusieurs sites de centrales CSP, mais qui nécessiterait une investigation plus approfondie.

n'ont pas nécessairement le même microclimat, considérant que la présence des éléments de la centrale impacte les vents donc la circulation des poussières ; la température et l'ensoleillement peuvent également différer d'un élément à l'autre, par exemple lorsqu'un miroir réfléchit les rayons du soleil sur un autre ou lui procure un ombrage. Ces données sont difficilement accessibles dans la littérature, car en général elles ne sont pas prises en considération par ceux qui installent et exploitent les centrales, et la maturité scientifique du domaine n'est pas arrivée à un niveau qui permettrait que ces données puissent être accessibles dans la littérature au niveau des centres de recherche. Certains travaux internes au CEA ont été amorcés dans ce sens mais ne sont pas encore publiés. Il faudrait pourtant avancer dans ce sens pour aller vers une meilleure connaissance du microclimat qui permettrait de mener à bien une étude complète de durabilité.

5.2. Dégradations potentielles

La liste précédente des facteurs de stress ainsi que les retours d'expérience de la littérature permettent de connaitre les dégradations physico-chimiques et mécaniques potentiellement subies par les miroirs ; dont les principales sont : [6,82,153,158,169]

- Corrosion de la couche réflective
- Réactions physico-chimiques
- Érosion / Abrasion de la surface
- Perte de protection due à des dommages mécaniques
- Perte d'adhésion de la protection avec la couche réflective
- Vieillissement de la protection avec la décomposition du matériau
- Salissure / Poussière
- Déformation mécanique

A titre d'exemple, une étude de risque a été menée par la méthode FMEA (*Failure Modes and Effect Analysis*) sur des réflecteurs avec des miroirs en verre pour la tache 27 de l'IEA *Solar Heating & Cooling Programme* (SHCP). [158]

Ces dégradations permettent d'établir un arbre des causes, comme celui établi pour des réflecteurs sur la Figure II-12.

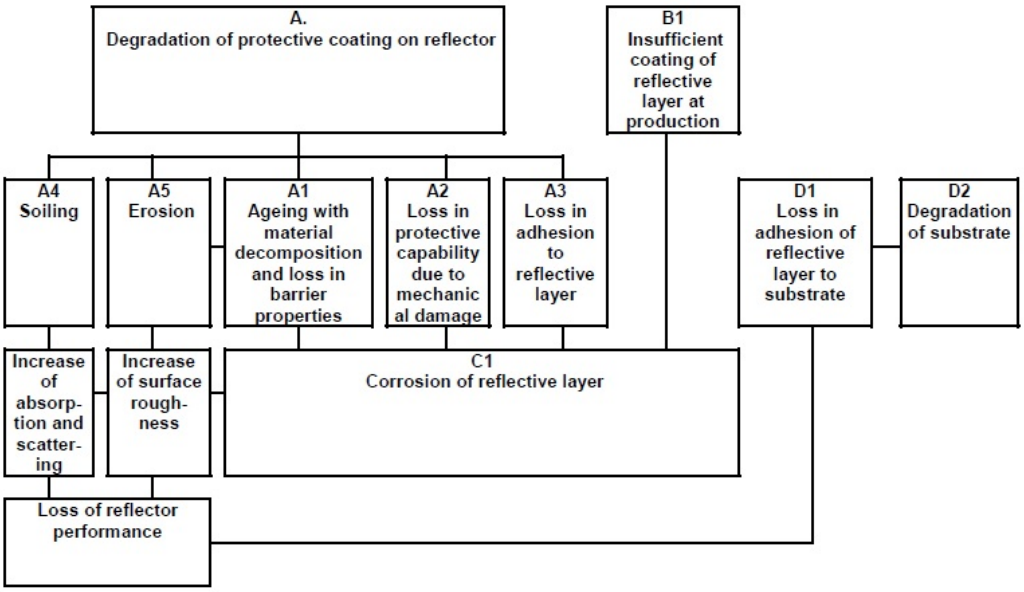


Figure II-12 : Représentation des modes de défaillance et des mécanismes de dégradation associés des réflecteurs pour la tache 27 de l'IEA SHCP. [158,169]

5.2.1. Corrosion

Une définition simple de la corrosion est le retour du métal à son état d'origine de minerai, le plus souvent par la formation d'oxydes ou de sulfures. [170]

Selon l'évaluation des risques menée par l'IEA pour la tache 27 du SHCP sur les réflecteurs possédant des miroirs en verre, la corrosion de la couche réflective est la dégradation avec le risque le plus élevé (RPN = 160). [130,158] En effet, lorsque la couche réflective est corrodée, la perte de réflectance est immédiate et irréversible.

❖ Défauts

Il existe deux types de corrosion : en phase aqueuse ou corrosion humide, et en phase gazeuse ou corrosion sèche. Plusieurs types de défauts peuvent apparaitre [170] :

- Uniforme : la surface en général ou une large partie est attaquée.
- Piqure : des points ou trous se forment dans le matériau.
- Inter-granulaire : la corrosion est localisée aux joints de grains.
- Exfoliation : les produits de corrosion formés s'interposent entre le métal et les autres matériaux. Ce défaut est souvent initié aux bords, trous ou joints de grains.
- Filiforme : la corrosion apparait sous un revêtement, sous forme de filaments distribués aléatoirement.
- Maculage : les surfaces brillantes se couvrent de taches. Ce défaut apparait dans certaines solutions aqueuses.

❖ Pluies acides

Les miroirs sont corrodés par les pluies acides, c'est-à-dire par la présence d'espèces acides dans l'atmosphère, comme le dioxyde de soufre SO_2, les oxydes d'azote NO_x ou l'acide chlorhydrique HCl. Sans l'activité humaine, l'acidité moyenne correspondrait à

un pH de 5. Une pluie est considérée acide si son pH est inférieur à cette valeur. L'acidification est majoritairement due au dioxyde de soufre, qui est généré notamment par la combustion des ressources fossiles, l'industrie, les volcans et les feux de forêts. Par réaction avec un radical hydroxyde, le dioxygène puis l'eau, le dioxyde de soufre forme de l'acide sulfurique selon les réactions ci-dessous. [136]

$$SO_2 + OH\cdot \rightarrow HOSO_2\cdot$$
$$HOSO_2\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot + SO_3$$
$$SO_3\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4\ (l)$$

Si la centrale est installée à proximité d'une zone industrielle, l'hypothèse d'une corrosion des miroirs par l'acide sulfurique ou chlorhydrique doit être envisagée. Dans le désert en revanche, cela semble peu probable.

5.2.2. Autres réactions physico-chimiques

Les réactions physico-chimiques autres que la corrosion qui peuvent intervenir dans la dégradation des miroirs sont multiples et dépendent des technologies de miroirs ainsi que des éléments présents dans l'environnement de la centrale.

Par exemple, l'aluminium anodisé réagit avec les composés chimiques qui forment des complexes forts avec lui, typiquement des ions OH^- et Cl^-, s'il n'est pas convenablement protégé avec un vernis ou revêtement. De plus, l'aluminium est dissous par l'acide chlorhydrique et par l'hydroxyde de sodium, substances qui peuvent se trouver dans les précipitations des milieux proches des zones industrielles (voir le paragraphe précédent). Les miroirs aluminium sont donc particulièrement sensibles aux polluants et aux moisissures. [150]

5.2.3. Délamination des couches

Comme un miroir est un empilement de couches, l'adhésion entre certaines d'entre elles peut être perdue. Dans ce cas, on observe un détachement du substrat (verre, aluminium ou polymère), qui entraine toutes les couches suivantes. Ceci créé un point d'entrée pour les éléments dégradant l'argent ou provoque directement la délamination de l'argent. [124]

Selon l'évaluation des risques menée par l'IEA pour la tache 27 du programme SHCP sur les réflecteurs possédant des miroirs en verre, la délamination des couches possède un risque de RPN = 70. [158]]

5.2.4. Abrasion et érosion

L'abrasion et l'érosion du miroir concernent à la fois sa face avant et les peintures de protection en face arrière pour les miroirs verre. L'érosion est causée par l'impact des particules de sables transportées par les vents tandis que l'abrasion est causée par une action mécanique, par exemple le frottement des particules sur la surface au cours du nettoyage des miroirs. Les particules de sables ont un impact différent suivant leur forme, leur taille, leur dureté et leur densité. [112,171]

Pour des miroirs verre, la dégradation est inversement proportionnelle à l'angle d'impact du flux avec la surface l'échantillon. [109] D'autre part, plus la quantité de sable est grande et plus la dégradation est importante. La dégradation dépend également de la taille et de la forme des particules, en particulier de leur angularité. [109,112]

Il existe trois modes de transport différents, qui dépendent du diamètre de la particule : [171]

- Lent (*Creeping*), $\varphi > 0{,}5$ mm : peu de dommages potentiels.
- En suspension, $0{,}05$ mm $< \varphi < 0{,}1$ mm : les particules restent en suspension dans l'air, ce mode est responsable des salissures des miroirs. Lors de vents forts, ces petites particules peuvent également user la surface du miroir.
- Par saltation, $0{,}005$ mm $< \varphi < 0{,}5$ mm : les particules se déplacent par sauts horizontaux qui peuvent atteindre 1 m.

Il est important de noter que les miroirs sont généralement placés à une hauteur supérieure à 1 m, et donc que selon ces modes de transports, les particules les plus grosses susceptibles de causer le plus de dommages ne les atteindront en fait que rarement. Toutefois, l'érosion est majoritairement causée par la vitesse du vent, qui est plus élevée en altitude que près du sol. Un compromis sur la hauteur des miroirs doit donc être fait, dépendant de la géologie et des vents dominants sur le site choisi. [112]

Selon l'évaluation des risques menée par l'IEA pour la tache 27 du programme SHCP sur les réflecteurs possédant des miroirs en verre, l'érosion et l'abrasion des couches externes possèdent un risque de RPN = 50. [158]

5.2.5. Déformation mécanique

Les impacts mécaniques dus à la grêle ou à des erreurs de manutention fragilisent les miroirs et créent des points d'entrée pour d'autres facteurs de stress tels que l'eau et les polluants. Dans les cas extrêmes, le miroir se casse en plusieurs morceaux.

D'autre part, une déformation mécanique de la surface des miroirs, pouvant être due par exemple au vent et/ou la déformation de la structure porteuse du miroir, induit un décalage du rayon réfléchi qui par conséquent n'atteint plus l'absorbeur ciblé.

5.2.6. Salissure

Du fait de l'environnement d'implantation des centrales, des salissures, qui dépendent du site d'exposition, se déposent sur la surface des miroirs. La composition du dépôt est influencée par la proximité de routes et d'industries, la direction et la force du vent, les conditions climatiques… [79,171]] Ces salissures bloquent le passage de la lumière ou la diffuse, induisant une diminution du rendement de concentration et par conséquent de la production de chaleur. [172]

Selon l'évaluation des risques menée par l'IEA pour la tache 27 du programme SHCP sur les réflecteurs possédant des miroirs en verre, la salissure possède un risque de RPN = 56. [158]

Pour éviter l'accumulation de poussières et prévenir cette perte, un nettoyage une fois par semaine est recommandé. Les miroirs sont le plus souvent nettoyés avec de l'eau,

mais il n'existe pas encore de protocole normé ni optimisé. Cela implique un important travail supplémentaire, qui participe à l'augmentation des coûts de maintenance, et à l'ajout de nouveaux risques de dégradation des miroirs par l'action mécanique et chimique des méthodes et produits utilisés. En effet, les petites salissures peuvent être enlevées par un nettoyage léger, mais en cas de forte adhésion un contact mécanique est nécessaire pour nettoyer correctement le miroir, ce qui peut endommager sa surface.

Des camions spécialement conçus ont été développés pour palier à ce problème, comme celui dont la photographie est donnée en Figure II-13. Leur développement est basé sur les technologies de nettoyage des véhicules automobiles. [1] D'autres techniques sont actuellement à l'étude pour automatiser la tâche et réduire la consommation d'eau ainsi que le coût du nettoyage, comme par exemple l'utilisation de robots placés directement sur les lignes de réflecteurs. Par ailleurs, certains acteurs de la recherche dans les laboratoires et les industries du secteur travaillent sur des traitements antisalissure ou autonettoyants des miroirs. [80,173] Des produits sont même déjà sur le marché [81] mais le recul n'est pas encore suffisant pour ce qui est de leur efficacité en situation réelle et surtout de la durabilité des traitements. Un projet européen (WASCOP) coordonné par le CEA est actuellement en cours sur ce sujet. [27]

Figure II-13 : Nettoyage de miroirs cylindro-paraboliques avec un camion adapté à Ain Beni Mathar au Maroc. [1]

6. Modélisation mathématique des facteurs de stress

Dans les modèles suivant, les facteurs de stress sont considérés constants. Comme ce n'est évidemment pas le cas sur site, ils sont en général approximés par leur valeur moyenne. Une autre approche existe, considérant une grandeur effective dont le calcul découle des lois utilisées. Elle sera développée au chapitre V.

6.1. Température

6.1.1. Température constante

La température est un facteur commun pour accélérer la dégradation d'un matériau puisque la cinétique des processus chimique varie avec la température. La plupart des données expérimentales obtenues avec la température comme facteur de stress sont modélisées avec la loi d'Arrhenius, [83,159,174] selon l'équation (5), qui suppose que le processus de dégradation chimique est contrôlé par une constante de réaction k : [175]

$$k = \gamma . exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (5)$$

où le facteur pré-exponentiel γ désigne une constante appelé facteur de fréquence, T est la température absolue (K), R est la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et E_a est l'énergie d'activation. Les paramètres E_a et γ sont des caractéristiques dépendantes du matériau ou du produit. Le facteur de fréquence provient de la théorie des collisions. [176] L'énergie d'activation représente l'énergie minimum nécessaire pour franchir une barrière d'énergie et amorcer un processus chimique composé d'une seule étape. Elle peut aussi être vue comme la sensibilité du matériau au facteur de stress température.

La plupart des processus chimiques qui ont lieu en réalité sont néanmoins beaucoup plus complexes et comportent plusieurs étapes auxquelles différentes énergies d'activation peuvent être associées. Le problème dans ce cas est de déterminer si le processus peut être approximé par la loi d'Arrhenius sur la gamme de température. C'est généralement le cas par exemple si une étape est limitante, et donc que la cinétique du processus est gouvernée par l'énergie d'activation de cette étape. Comme l'énergie d'activation résultante n'est pas clairement liée à un processus physico-chimique, elle a été renommée de différentes manières dans la littérature [159,176] : globale, apparente, expérimentale, quasi-énergie d'activation…

Le facteur d'accélération a_T dérivant de cette loi est donné par l'équation (6):

$$a_T = exp\left(\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_s}\right)\right) \quad (6)$$

La relation d'Arrhenius a été appliquée pour décrire la dégradation de nombreux matériaux comme les polymères [83,154,155,177], les systèmes photovoltaïques inorganiques [178] et organiques [179], et même les anciennes technologies de miroirs en verre. [17] Nelson ose même dire que pour certaines applications, si la relation d'Arrhenius ne modélise pas correctement les données, les données sont plus suspectes que la relation. [83] Bien qu'elle soit valable dans de nombreux cas et qu'il soit tentant de l'utiliser systématiquement, certaines limites doivent être gardées en mémoire lors de son usage :

- Évaluation de l'énergie d'activation : l'énergie d'activation apparente calculée depuis les données expérimentales décrit un phénomène global, mais elle devrait idéalement être liée à un processus physico-chimique pour vérifier la validité de la valeur obtenue. [159,176]
- Un mécanisme prédominant : si plus d'une réaction se produisent simultanément et en compétition, et si elles ont des énergies d'activation différentes, la loi d'Arrhenius ne pourra pas modéliser le processus de dégradation. [180]
- Un seul mécanisme de dégradation sur toute la gamme de températures : la relation d'Arrhenius permet de décrire la vitesse de réaction d'un seul mécanisme de dégradation ; c'est pourquoi toutes les températures utilisées pour calculer l'énergie d'activation apparente doivent donner lieu au même mécanisme prédominant. Si ce n'est pas le cas et que le processus dominant

varie avec la température, alors le modèle doit être appliqué séparément sur chaque intervalle de température, avec une énergie d'activation propre à chacun d'eux. [181-183] Par exemple, des comportements non-Arrheniens peuvent être observés dans le cas de l'oxydation des polymères. Ils ont différentes origines, comme la présence de transition dans la gamme de température, la cohabitation de différents processus de dégradation… [183] Certains avancent même que la cinétique de vieillissement des polymères ne suit généralement pas la loi d'Arrhenius. [184] Pendant l'analyse des données, il est donc nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas de variation de l'énergie d'activation avec la température, et donc que le processus de dégradation est le même. L'extrapolation des résultats de vieillissements accélérés aux conditions naturelles dépend de cette hypothèse, et elle est souvent réalisée sur une vaste gamme de température qui peut induire un changement de mécanismes. [159,176]

Dans le cas où la loi d'Arrhenius n'est pas en adéquation avec les données expérimentales, d'autres modèles ont été développés. Un modèle thermodynamique basé sur la mécanique quantique et impliquant l'énergie libre, la chaleur et l'entropie d'activation a été développé par Glasstone, Laidler et Eyring. [176] Sa forme la plus simple est connue comme l'équation d'Eyring (7). Elle est basée sur celle d'Arrhenius, mais contient un terme supplémentaire, F_T, qui est une fonction de la température. En général, la littérature considère $F_T = T^m$ avec $0 \leq m \leq 1$.

$$k = F_T . \gamma . exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \qquad (7)$$

Pour les gammes de température classiquement adoptées pour les essais accélérés, ce facteur a relativement peu d'effet car m est généralement proche de zéro, et donc la relation se résume à la relation d'Arrhenius. De plus, les valeurs des deux paramètres E_a et m sont calculés à partir des données expérimentales seulement, et donc la valeur de l'un dépend fortement de la valeur supposée de l'autre. En effet, les impacts de E_a et m sur la vitesse de réaction tendent à se compenser et le facteur d'accélération résultant est similaire à celui de la relation d'Arrhenius. [159] Ce facteur d'accélération est décrit par l'équation (8), où C est une constante dépendant du matériau [82] :

$$a_T = \left(\frac{T_t}{T_s}\right)^m . exp\left(C\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_s}\right)\right) \qquad (8)$$

Les mêmes précautions que pour la loi d'Arrhenius doivent être gardées à l'esprit en appliquant cette relation.

Une méthode semi-empirique a été proposée pour calculer l'énergie d'activation dans le cas des réactions simples de molécules de gaz. [176,185-187] Les énergies d'activation ainsi obtenues ont ensuite été comparées à des valeurs expérimentales pour plusieurs réactions de gaz, et elles ont été jugées en bonne corrélation. [187] Selon ces travaux, l'énergie d'activation pour une réaction entre deux gaz varie de 0 à 480 $kJ.mol^{-1}$. [187] La valeur de zéro peut sembler surprenante, mais cela signifie que la température n'a pas de rôle dans la cinétique du processus de réaction. [176,187] Même si la méthode fonctionne

pour les molécules simples avec peu d'atomes, elle peut être difficile à appliquer à des réactions plus complexes. D'autre part, les déterminations expérimentales comme théoriques incluent des hypothèses ou des paramètres non contrôlés menant à des incertitudes sur les valeurs finales qui devraient être gardées à l'esprit. [176,185-187]

Des énergies d'activation expérimentales ont été recensées pour les mécanismes de dégradation des thermoplastiques [188] : 10–30 kJ.mol^{-1} pour le jaunissement, 0–20 kJ.mol^{-1} pour la perte de brillance, dépendant de la couleur et du type de résine, environ 60 kJ.mol^{-1} pour la photo-oxydation du polyéthylène. L'énergie d'activation pour la photo-oxydation de revêtements automobiles a été estimée entre 20 et 34 kJ.mol^{-1}. [189] Une liste des énergies d'activation pour la dégradation de différentes propriétés de plusieurs matériaux polymères a montré qu'elle variait de 28 à 210 kJ.mol^{-1}. [190]

Pour les systèmes PV, les évaluations d'énergies d'activation varient de 60 à 100 kJ.mol^{-1}. [168,191] Des énergies d'activation entre 30 et 90 kJ.mol^{-1} ont été associées à la dégradation des modules PV organiques. [179] Cependant, l'énergie d'activation n'est pas toujours évaluée pour un système PV particulier et donc une gamme de valeurs est souvent prise pour continuer l'analyse, la plupart du temps entre 0 et 200 kJ.mol^{-1}.[192-195]

La dégradation thermique des absorbeurs solaires a été associée à une énergie d'activation de 140 à 210 kJ.mol^{-1}. [196,197] Cette valeur correspond à un mécanisme d'oxydation, [196] en accord avec les énergies d'activation obtenues dans une autre étude [198] de 142 et 153 kJ.mol^{-1} pour l'oxydation du tungstène, présent dans la composition des absorbeurs.

La température peut être considérée comme un facteur de stress à part entière, toutefois elle constitue aussi un cas spécifique. En effet, la température est toujours présente, quel que soit le niveau, et elle est connue pour jouer un rôle dans la cinétique des réactions physicochimiques. Par conséquent, une augmentation de la température contribue à une accélération de n'importe quelle dégradation initiée par un autre facteur de stress. C'est pourquoi les modèles pour les autres facteurs de stress ont souvent été établis en prenant en considération la température. Ces modèles ont pour objectif de décrire l'effet de l'autre facteur de stress en priorité, la température est incorporée ensuite dans la relation mathématique sans être considérée proprement comme un second facteur de stress comme le serait l'humidité ou l'irradiance. C'est pourquoi ils ne sont pas considérés comme des modèles de couplages par leur auteur, et ils sont donc classés comme des modèles avec un seul facteur de stress dans cette thèse également.

6.1.2. Cycles thermiques

Au cours de l'usage en extérieur, un matériau est exposé à des variations de température conséquentes. En effet, la température varie au cours de l'alternance jour / nuit et du cycle des saisons ; des variations se produisent aussi d'une année à l'autre.

Considérant cela, il apparaît qu'un essai à température constante n'est pas pertinent pour simuler le comportement extérieur d'un matériau. Les cycles thermiques induisent en effet des dégradations différentes de celles qui résultent d'une exposition à

température constante. La relation de Coffin-Manson (9) est la plus utilisée communément pour modéliser le comportement en cycle thermique [83,159,199] :

$$N = \frac{C}{(\Delta T)^b} \tag{9}$$

N désigne le nombre de cycles, ΔT est la gamme de température et C et b sont des constantes dépendantes des propriétés du matériau et du test utilisé. Le facteur d'accélération découlant de cette loi est donné par l'équation (10) :

$$a_T = \left(\frac{\Delta T_t}{\Delta T_s}\right)^b \tag{10}$$

Une extension empirique de cette relation a été établie pour prendre en compte la façon dont la fréquence des cycles et la température maximale atteinte pouvaient impacter le vieillissement du matériau. La relation de Coffin-Manson devient l'équation (11), où $freq$ est la fréquence des cycles, m est une propriété du matériau, E_a est une énergie d'activation apparente, et T_{max} est la température maximale atteinte durant le cycle [159] :

$$N = \frac{C}{(\Delta T)^b} \times \frac{1}{(freq)^m} \times exp\left(\frac{-Ea \times 11605}{T_{max}}\right) \tag{11}$$

Tous ces modèles contiennent des paramètres qui dépendent du matériau testé et parfois également du test en question, puisqu'il peut faire varier le mécanisme de dégradation prédominant ; et toute la difficulté réside dans le fait de les évaluer précisément. En particulier, comme l'énergie d'activation (apparente) se situe dans un facteur exponentiel, un petit changement de sa valeur induit une large variation dans le facteur d'accélération.

6.2. Irradiance

La dégradation due à l'irradiance lumineuse est usuellement appelée photodégradation. L'impact de la lumière sur les propriétés des matériaux a été étudié dans de nombreux domaines, [159,200] mais c'est principalement dans le domaine de la photographie que les premières méthodes pour quantifier l'effet des paramètres physiques ont été développées. [201,202] Ces modèles alors proposés ont ensuite été appliqués à d'autres domaines comme la médecine, la biologie ou encore les essais de vieillissement accélérés.

La loi fondamentale utilisée est la loi de la réciprocité, qui stipule qu'une même dose de lumière provoque le même effet indépendamment de son taux d'application. En d'autres termes, des sources de lumière possédant différentes intensités I produiront la même dégradation sous différents temps d'exposition t si et seulement si le produit de l'irradiance par le temps donne un résultat constant. Cela signifie que le produit d'une réaction physicochimique ne dépend que de l'énergie employée, qui est précisément le produit de l'irradiance et du temps, mais qui est indépendante des deux facteurs pris séparément. Ceci est illustré par la Figure 14, qui montre différents régimes d'exposition

avec des intensités et temps variables mais avec la même aire d'intégration, indiquant la même dose d'irradiance. La « photoréponse » d'un matériau est supposée être la même dans les quatre cas selon la loi de la réciprocité. Les premières expériences qui ont mené à cette loi ont été publiées en 1859 par Bunsen et Roscoe. [200-202]

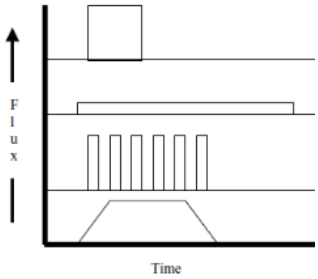


Figure 14 : Quatre types de flux irradiants appliqués sur des temps différents pour tester la loi de la réciprocité, avec des aires d'intégration identiques. [200]

Cependant, de nombreux résultats expérimentaux ont clairement montré des déviations à cette loi. Elle échoue en particulier à décrire la dégradation si des intensités très fortes ou très faibles sont utilisées. [200] Schwarzschild a montré en 1900 que la loi devrait plutôt considérer le produit $I \times t^{0,86}$ pour le cas de ses matériaux, de la gélatine de bromure d'argent utilisée en photographie. [203]

Il avait alors supposé que le coefficient avait une valeur constante de 0,86, qui était en adéquation avec ses expériences et celles reportées alors dans la littérature de son domaine, l'astronomie. Il est néanmoins apparu dans des expériences ultérieures que la valeur de ce coefficient pouvait varier d'un matériau à l'autre, mais également selon la gamme d'irradiance utilisée. [200]

Cette loi empirique a été généralisée par la suite dans les deux formes équivalentes (12) et (13) [200] :

$$I \times t^{p} = constant \qquad (12)$$

$$I^{p} \times t = constant \qquad (13)$$

où p est le coefficient de Schwarzschild, aussi appelé plus simplement coefficient p.

La loi de la réciprocité peut donc être considérée comme un cas particulier de l'équation de Schwarzschild avec $p = 1$. Les travaux utilisant la loi de la réciprocité ou de Schwarzschild ont été recensés dans la littérature, [200] ainsi qu'une liste des valeurs de p obtenues. Ainsi, pour le domaine de la photographie, pour l'étude des matériaux photoconducteurs et de la photodégradation des matériaux, p varie entre 0,5 et 1,1. [200]

Le facteur d'accélération basé sur la loi de Schwarzschild peut être calculé selon l'équation (14), [82] en supposant que p est constant sur la gamme d'intensité étudiée :

$$a_I = \frac{t_s}{t_t} = \left(\frac{I_t}{I_s}\right)^{p} \qquad (14)$$

Les lois de la réciprocité et de Schwarzschild sont les plus utilisées pour décrire la « photoréponse » des matériaux, mais d'autres modèles ont été développés. Bien que peu d'entre eux soient utilisés, quelques-uns ont été décrits. [200] L'un d'entre eux est une

technique graphique proposée par Halm qui est basée sur l'équation caténaire (15) de Kron [204], où I_0 et C sont des constantes qui varient selon le matériau. La constante C gouverne la forme de la courbe et peut varier avec l'intensité, tandis que I_0 correspond à l'intensité optimale, à laquelle le temps requit pour produire une dégradation donnée est minimisé. Elle correspond au minimum de la courbe sur le graphique de la figure 15.

$$log(I \times t) = constant + log\left[\left(\frac{I}{I_0}\right)^{C} + \left(\frac{I}{I_0}\right)^{-C}\right] \qquad (15)$$

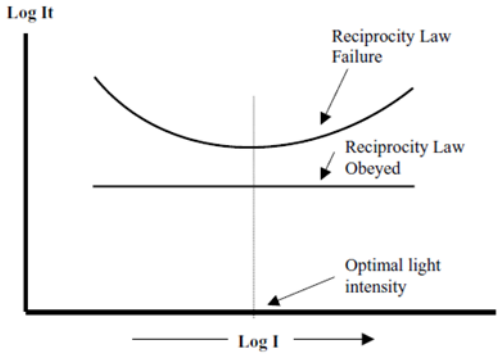


Figure 15 : Représentation graphique de Halm de la déviation à la réciprocité. [200]

Ce modèle graphique permet de décrire le comportement du matériau en cas d'échec de la réciprocité. Le développement historique et les expériences associées à cette relation ont été recensés dans le chapitre VI de l'ouvrage écrit par Mees, [202] et donc ne seront pas décrits ici. A faibles intensités, l'équation se réduit à la relation (16), qui permet la représentation donnée en figure 15. [200,202]

$$log(I \times t) = constant - C\, log\, I \qquad (16)$$

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation (17), et il s'agit d'un cas spécifique de la loi de Schwarzschild avec $p = \frac{1}{1 \pm C}$. [202]

$$I \times t^{\frac{1}{1 \pm C}} = constant \qquad (17)$$

D'autres représentations graphiques communes incluent les tracés de $log(I \times t)$ vs. $log(t)$ et $log(I)$ vs. $log(t)$. Une autre solution consiste à simplement représenter le $log(photoresponse)$ en fonction du $log(I)$. Si le résultat donne une droite, alors la loi de Schwarzschild est respectée et la pente donne le coefficient p. Si ce n'est pas le cas, il est possible que la loi soit quand même suivie, mais que le coefficient p varie avec l'intensité d'irradiance. Ces représentations sont surtout utilisées pour lier la « photoréponse » du matériau avec l'exposition environnementale aux UV. Pour cela, les modèles peuvent être adaptés pour inclure l'effet de la température et de l'humidité. [200]

Bauer *et al.* ont développé plusieurs modèles [189,205-208] destinés à prédire la photo-oxydation de matériaux polymères, en particulier de revêtement de carrosseries automobiles. Les vitesses de photo-oxydation déterminées sur différents sites ont été comparées à celle mesurée au sud de la Floride, qui est dans ce domaine un site de référence pour le vieillissement naturel, utilisé pour extrapoler des modèles de

dégradation relatifs. Le plus simple était basé uniquement sur la quantité d'UV, puis l'effet de la température et finalement de l'humidité a ensuite été intégré. [208]

Bien que ces lois soient très utilisées pour décrire l'effet de l'irradiance lumineuse sur un matériau, quelques limitations détaillées ci-après doivent être gardées à l'esprit.

Même si la littérature est abondante sur le sujet, en particulier dans le domaine de la photographie, beaucoup des données publiées doivent être appréhendées avec précaution. D'une part, avant les années 1970, contrôler le flux irradiant et mesurer sa valeur précise constituaient une tache particulièrement complexe car pratiquement aucun des systèmes ne permettait de l'accomplir. D'autre part, mesurer la « photoréponse » des matériaux était tout aussi complexe puisque les équipements demeuraient en cours de développement, et quelques fois son évaluation se limitait à des remarques subjectives. [200]

La loi de la réciprocité, tout comme celle de Schwarzschild, tient compte uniquement de la dose totale reçue, et néglige la distribution spectrale du rayonnement incident qui pourtant joue un rôle fondamental dans le processus de dégradation. [208] Les polymères en particulier sont sensibles à certaines longueurs d'onde spécifiques. D'un point de vue général, seuls les groupements qui absorbent le rayonnement lumineux peuvent donner lieu à une réaction photochimique. Cette loi fondamentale de la photochimie est malheureusement trop souvent malmenée dans nombre de travaux menés par des non spécialistes du domaine. Par ailleurs, les photons transportent une énergie qui est inversement proportionnelle à leur longueur d'onde. À titre d'exemple, l'une des conséquences est qu'un rayonnement intense mais avec une distribution spectrale ne comportant que des grandes longueurs d'onde pourra ne causer aucun dégât à un polymère, alors qu'il sera en revanche dégradé rapidement sous une faible dose de lumière à des courtes longueurs d'onde. [208-210] C'est pourquoi la distribution spectrale des lampes de laboratoire utilisées pour mener des essais accélérés devrait être connue précisément, en particulier la partie des courtes longueurs d'onde très énergétiques.

La température doit être contrôlée précisément lors des expériences, car la dégradation des polymères est accélérée par la température. [208]

6.3. Humidité

6.3.1. Humidité relative contre pression de vapeur

L'une des difficultés pour inclure l'effet de l'humidité est qu'elle peut être modélisée par la pression partielle de vapeur d'eau, qui décrit la quantité d'eau présente, ou par l'humidité relative (HR) exprimée en taux et définie selon l'équation (18) : [159,211]

$$HR = \frac{Pression\ partielle\ de\ vapeur\ d'eau}{Pression\ de\ vapeur\ saturante} \times 100 \qquad (18)$$

Identifier lequel de ces deux paramètres est le plus pertinent a été beaucoup discuté dans la littérature. [157,211-214] Dans une autre étude provenant du domaine de la microélectronique, [213] plusieurs plans d'expérience ont été conçus spécialement pour le déterminer. La pression partielle de vapeur d'eau était gardée constante tandis que la

température variait, et donc l'humidité relative puisque la pression de vapeur saturante est dépendante de la température. Les résultats ont montré que la dégradation était plus rapide si l'humidité relative augmentait, et ce même à plus basse température et avec la même pression partielle de vapeur d'eau. [213] Cette conclusion est en accord avec un résultat antérieur obtenu pour une mémoire et un circuit intégré semi-conducteur de type N en métal oxydé. [214] Quatre relations mathématiques ont alors été utilisées pour modéliser l'effet de l'humidité, et leur adéquation avec les résultats expérimentaux a été comparée. Celles basées sur l'humidité relative, présentées dans le paragraphe suivant par les équations (19) et (20), présentaient une meilleure corrélation avec les données que celle utilisant la pression partielle de vapeur d'eau. De plus, ces quatre modèles ont été représentés en fonction de l'humidité et de la température pour déterminer leur dépendance à chaque facteur dans le but d'évaluer leur validité à faible humidité. Cette analyse a confirmé l'exclusion de la pression de vapeur d'eau à cause de non-sens physiques à faible humidité. [214]

L'humidité relative a été acceptée comme le paramètre à utiliser dans les modèles d'essais accélérés, plutôt que la grandeur thermodynamique classique qu'est la pression partielle de vapeur d'eau, car son effet sur le processus de corrosion semble être indépendant de la température. [159,174,212] Pour cette raison, seuls les modèles utilisant l'humidité relative sont présentés ici.

6.3.2. Modèles basés sur la loi d'Eyring

Les deux modèles développés à partir de la loi d'Eyring sont donnés par les équations (19) et (20), [214] où t_f est le temps auquel le critère de performance est atteint, β et β' désignent une énergie d'activation pout l'humidité et sont aussi parfois nommés coefficients d'Eyring :

$$t_f = C.exp\left(\frac{E_a}{R.T} + \frac{\beta}{RH}\right) \tag{19}$$

$$t_f = C.exp\left(\frac{E_a}{R.T} - \beta'.RH\right) \tag{20}$$

Une fois appliquée aux données publiées dans l'article en question, [214] l'équation (19) a conduit à $E_a = 67\ kJ.mol^{-1}$ et $\beta = 528\ \%$, tandis que l'équation (20) a conduit à $E_a = 77\ kJ.mol^{-1}$ et $\beta' = 0{,}12\ \%^{-1}$. Même si ces deux modèles sont en adéquation avec les données, l'équation (19) conduit à un comportement plus pertinent à faible humidité que l'équation (20), et a donc été choisie par les auteurs.

Une étude [213] sur des composés microélectroniques a utilisé le modèle (19) et a obtenu $E_a = 29\ kJ.mol^{-1}$ et $\beta = 296\ \%$.

Le facteur d'accélération obtenu à partir de la relation (19) est décrit par l'expression (21) :

$$a_{T,HR} = exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_t}\right) + \beta\left(\frac{1}{RH_s} - \frac{1}{RH_t}\right)\right] \tag{21}$$

Le modèle (19) a également été appliqué à la dégradation de modules PV, [215] mais sous la forme de la relation (22) :

$$R_D = C.exp\left(\frac{-E_a}{R.T} - \frac{\beta}{RH}\right) \quad (22)$$

L'énergie d'activation a été estimée à 47 kJ.mol^{-1} et β à 282 %, soit du même ordre de grandeur que précédemment.

Les modèles précédents prennent tous en compte l'effet de la température avec un terme d'Arrhenius. Pour prendre en compte l'effet de l'humidité relative uniquement, ce terme peut facilement être exclu des relations précédentes. Cela conduit par exemple au facteur d'accélération (23) [82] :

$$a_{RH} = exp\left[\beta\left(\frac{1}{RH_s} - \frac{1}{RH_t}\right)\right] \quad (23)$$

Même si ces modèles ont été appliqués à un grand nombre de données dans la littérature, une étude [213] a montré que la dégradation pouvait être différente entre les hauts et moyens niveaux d'humidité, et donc que les processus liés à ces deux régimes pouvaient être correspondre à des énergies d'activation différentes. Ceci permet d'émettre l'hypothèse que la dégradation des matériaux soit différente en service de celle produite lors de l'essai. Par conséquent, les extrapolations de durée de vie à partir d'essais avec une forte humidité relative devraient être interprétées avec précaution, et les mécanismes de dégradation devraient être étudiés avec attention pour s'assurer qu'ils soient similaires en essai et en service.

6.3.3. Modèle de Peck

Un autre modèle a été établi par Peck pour les emballages en époxy de systèmes microélectroniques, qui correspond à l'équation (24) où n est une constante dépendant du matériau : [216]

$$t_f = (RH)^n.exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (24)$$

Les valeurs de n obtenues se situent entre –2.5 et –3.0, avec E_a entre 74 et 78 kJ.mol^{-1}. Le facteur d'accélération est donné par l'équation (25), supposant que n et E_a sont constants sur toute la gamme de température et d'humidité. Un facteur d'accélération de quasiment 20 a été trouvé pour un test à 130 °C / 85 % HR comparé à un test à 85 °C / 85 % HR, avec E_a = 78 kJ/mol. [216]

$$a_{RH} = \left(\frac{RH_s}{RH_t}\right)^n.exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_t}\right)\right) \quad (25)$$

Une étude plus récente [217] a montré que des modules photovoltaïques vieillis en « *damp heat test* » (85 °C, 85% HR) obéissaient à une loi similaire avec un facteur pré-exponentiel constant. E_a a été déterminée à 86 ± 11 kJ/mol et n à –2,2 ± 0.8. Les auteurs ont également comparé ces valeurs à des données de la littérature pour les systèmes microélectroniques et les ont trouvées pertinentes. [217]

Une autre étude [215] a été réalisée sur des modules PV, utilisant la forme (26):

$$R_D = C.(RH)^n.exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (26)$$

Les résultats ont menés à $n = 3{,}82$, avec $E_a = 47$ kJ/mol. Dans ce cas, n est positif car le modèle considère la vitesse de dégradation au lieu du temps à défaillance. Quelques modifications d'ordre mathématique peuvent facilement montrer que les deux formes mènent au même résultat, avec une simple variation de la position du signe moins. Ce modèle mène au même facteur d'accélération que précédemment, décrit par la relation (25).

Ce modèle est bien accepté dans la communauté et il est généralement appelé « modèle de Peck » dans les ouvrages traitant des méthodes de vieillissement et de sa modélisation, [83,199] tout comme dans les études étudiant l'impact de l'humidité. [157,218]

6.3.4. La corrélation T+HR

Cette corrélation empirique fût développée pour la première fois pour des encapsulants polymères de systèmes semi-conducteurs, dans le but de relier le taux de défaillances à la température et à l'humidité relative. [219]

Cette étude compare des expositions extérieures à Panama avec le test de la norme MIL-STD-202, méthode 106. [220] Il a été montré que dix cycles étaient équivalents à au moins six mois d'exposition dans un climat tropical, ce qui revient à un facteur d'accélération de dix-huit. De plus, les données ont été obtenues lors d'une exposition en extérieur à proximité de la mer, donc le facteur d'accélération pourrait être encore supérieur pour un milieu situé à l'intérieur des terres du fait de la sensibilité du système au brouillard salin.

Comme cette méthode de test inclut un cycle, elle est difficile à modéliser. Les auteurs ont donc fait l'hypothèse que la dégradation était équivalente à celle d'un essai mené à 80°C / 80% *HR*, ce qui semblait raisonnable considérant leurs données expérimentales et celles de la littérature, mais en prenant en compte un facteur d'accélération de seulement 7,5 comparé au site de Panama.

Il a été conclu que la vitesse de dégradation R_D du système encapsulé dépendait de la somme de la température T et de l'humidité relative HR du test, selon l'équation (27), où C et b sont des constantes dépendant du matériau : [219]

$$R_D = exp\big(C + b\,(T + HR)\big) \quad (27)$$

La même corrélation empirique a été obtenue pour modéliser le mécanisme de corrosion des contacts lors de la dégradation de modules PV. [221]

Une étude ultérieure a porté sur la résistance électrique du polyvinyle butyral (PVB) -le PVB est souvent utilisé comme encapsulant pour les modules PV- au cours de vieillissements accélérés à plusieurs niveaux de température et d'humidité [211]. La relation précédente a été appliquée aux données expérimentales, en remplaçant la vitesse de dégradation par la résistivité électrique du PVB et donc la forme (28) :

$$ln\,(u) = C - b\,(T + HR) \qquad (28)$$

où u est la résistivité électrique du PVB, C et b sont des constantes incluant une énergie d'activation, T est la température en degrés Celsius et HR est l'humidité relative en taux.

Puisqu'elle apparaissait comme bien corrélée aux données, les auteurs ont ensuite tenté de démontrer que cette loi empirique avait un fondement théorique. Ils ont pour cela supposé qu'elle était dérivée de la relation d'Arrhenius pour modéliser la température et utiliser l'humidité relative pour prendre en compte la pression partielle de vapeur d'eau. Faire varier la température en maintenant la même quantité d'humidité permet de calculer l'énergie d'activation globale du système. Les tests ont été menés à 30, 40 et 50 °C et à 54, 80 et 100% d'humidité relative. Le tracé de la résistivité électrique du PVB en fonction de l'humidité relative pour les trois températures forme une droite et permet l'extrapolation de la résistivité électrique du PVB pour les trois températures à un niveau théorique de 0% HR. Ensuite, les auteurs ont utilisé ces valeurs pour calculer une énergie d'activation globale pour la corrosion du PVB approximativement égale à 47 kJ/mol, prenant en compte uniquement la température et non l'humidité.

Selon le modèle précédent, les auteurs ont tracé la résistivité électrique du PVB en fonction de *T(°C)+HR(%)* et ont obtenu une bonne convergence des données en une seule ligne droite. Finalement, ils ont essayé de donner une base théorique en cherchant des lois physiques liées à cette observation. Après plusieurs dérivations et hypothèses qui ne sont pas présentées ici puisqu'elles sont détaillées dans la publication originale, un modèle complexe basé sur la relation d'Arrhenius et des concepts thermodynamiques a été obtenu. Ce modèle a ensuite pu être simplifié en la relation (28), ce qui tend à prouver que cette observation empirique comporte bien une base fondamentale. Finalement, une énergie d'activation globale d'approximativement 50 kJ/mol a été calculée pour la corrosion du PVB, ce qui est donc en accord avec leur détermination précédente de 47 kJ/mol. [211]

Même si ce modèle fonctionne bien pour ces expériences, ce type de relation a toutefois montré une mauvaise corrélation avec les données dans d'autres études, par exemple pour modéliser le vieillissement de mémoires dynamiques encapsulées dans des polymères. [214] En effet, ce modèle est basé sur des expériences spécifiques à un système, et sa validation pour d'autres matériaux doit être vérifiée avec attention. Pour cela, un plan d'expérience tel que proposé dans l'étude précédente [211], avec trois températures et trois niveaux d'humidité devrait être réalisé. Ce type de plan d'expérience a aussi été utilisé pour des modules PV, [215] par exemple. Enfin, la relation empirique possède des unités disharmonieuses, notamment des degrés Celsius ajoutés à des pourcents, et cela peut être dangereux à interpréter ou physiquement inconstant.

6.4. Autres facteurs de stress

Les trois facteurs de stress détaillés précédemment sont les plus utilisés pour étudier le vieillissement des matériaux et sont donc ceux qui ont le plus grand nombre de modèles publiés dans la littérature. Toutefois, d'autres facteurs de stress jouent un

rôle dans la dégradation des matériaux utilisés en extérieur. Ces facteurs ont été recensés au paragraphe 5.1. Bien que les études soient moins poussées que précédemment, il est possible de trouver des relations empiriques ou des ébauches de modèle pour ces facteurs de stress.

Quand un matériau est exposé aux conditions environnementales, il peut être en contact avec de l'eau liquide, telle que la pluie ou la rosée. Le facteur d'accélération a_w lié à l'eau liquide peut être décrit par l'équation (29), [82] où t_w est le temps de contact avec l'eau pendant le test ($t_{w,t}$) ou sur site ($t_{w,s}$) :

$$a_w = \frac{t_{w,t}}{t_{w,s}} \tag{29}$$

Cette relation suppose que la dégradation se produit seulement lorsque le matériau est en contact avec l'eau et s'arrête dès que ce n'est plus le cas.

Le facteur d'accélération pour un stress chimique, provoqué par exemple par des polluants ou le brouillard salin, est donné par l'équation (30), avec $c_{i,t}$, $c_{j,t}$, $c_{i,s}$ et $c_{j,s}$ les concentrations en composé chimique i ou j pendant le test ou en service, respectivement, et η_i et η_j sont les ordres de réactions : [82]

$$a_{ch} = \left(\frac{c_{i,t}}{c_{i,s}}\right)^{\eta_i} \times \left(\frac{c_{j,t}}{c_{j,s}}\right)^{\eta_j} \times \ldots \tag{30}$$

Cette relation peut être adaptée au nombre d'espèces chimiques en jeu.

Une autre façon de calculer un facteur d'accélération d'un essai par rapport à un site pour un phénomène de corrosion est d'utiliser un métal de référence dont la dégradation est similaire au matériau étudié. Des données sont disponibles dans la littérature pour ce type de métaux, ainsi que les vitesses de dégradations pour plusieurs sites d'application. Au final, le temps nécessaire pour atteindre un certain niveau de corrosion en essai est comparé à ces données pour donner le facteur d'accélération. [82]

Modéliser la corrosion atmosphérique d'un matériau, même d'un simple métal, est plutôt complexe. Le mécanisme de corrosion implique plusieurs facteurs de stress ; le brouillard salin est notamment prépondérant, mais l'humidité relative et la température sont également agressives. Le vent joue aussi un rôle, puisqu'il transporte les particules de brouillard salin jusqu'assez loin de la mer. [82]

Dans la limite de nos connaissances, aucun modèle n'a été développé pour ce type de facteur de stress, dû à la complexité et la spécificité des phénomènes.

6.5. Couplage

L'hypothèse la plus simple pour coupler plusieurs facteurs de stress est dans un premier temps de supposer qu'il n'y a pas de synergie entre eux. La relation (31) a été proposée à partir de cette hypothèse, et le facteur d'accélération global A apparaît alors comme le simple produit des facteurs d'accélération obtenus pour chaque facteur de stress : [82]

$$A = a_T \times a_{RH} \times a_I \times a_{ch} \times \ldots \quad (31)$$

Cependant, il est bien évident qu'un effet synergique peut se produire entre les facteurs de stress, et alors la dégradation globale ne suivra pas la loi précédente. Des relations empiriques peuvent être établies pour modéliser la dégradation qui se produit lors d'un test utilisant tous les facteurs de stress d'intérêt. La relation (31) peut être alors considérée comme un point de départ et des termes seront ajoutés pour modéliser les interactions.

Un modèle a été développé [90] pour relier la perte de réflectance des miroirs aux trois facteurs de stress principaux que sont la température, l'irradiance UV et l'humidité. Dans cette relation (32), l'effet de la température est pris en compte par le modèle d'Eyring, et l'humidité par un modèle basé sur la loi d'Eyring. La photodégradation est simplement prise en compte par la valeur d'irradiance UV.

$$\Delta\rho = C.I_{UV}.T^{-m}e^{-\frac{E}{T}}e^{RH\left(B+\frac{b}{T}\right)} \quad (32)$$

Le premier modèle proposé par Bauer [189,206,208] pour prédire la vitesse de photo-oxydation des revêtements automobiles sur plusieurs sites a été complété dans un second temps par l'auteur pour inclure la température, puis l'humidité dans un troisième temps. Ce dernier modèle est donné par l'équation (33) :

$$R_{D,relative} = 1 + 0.2\,RH \quad (33)$$

6.6. Discussion & application aux miroirs

Comme rappelé dans le paragraphe traitant des technologies de miroirs, la plupart d'entre eux contient des matériaux polymères, excepté les miroirs aluminium. Une attention particulière devrait donc être portée aux parties polymères, même lorsque la réflectance semble stable. Des travaux sur les miroirs monolithiques [48,222,223] ont montré que la couleur de la peinture changeait avant que la réflectance ne commence à diminuer au cours des essais en température. Ce changement indique une modification dans la structure ou la composition chimique de la peinture qui a été mis en évidence par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) en réflexion totale atténuée (ATR).

Dans les procédures d'essai actuelles, les miroirs sont rarement testés à température constante [55,89,91] puisque ce test est peu représentatif des variations extérieures et que la communauté n'est pas encore avertie des méthodes de modélisation. Un cycle de température est souvent utilisé à la place, puisqu'il est supposé mieux simuler les dégradations produites par l'alternance jour et nuit. [55,89,91,143] La température maximale atteinte au cours du cycle doit être choisie avec précaution, et ne devrait pas excéder les températures des transitions des polymères utilisés, ni s'en approcher de trop près.

Comme mentionné précédemment, les polymères sont sensibles à l'irradiance, en particulier la partie UV, et donc les peintures des miroirs monolithiques seront dégradées si elles sont exposées à l'irradiance. Une fois que le liant est dégradé, les charges ne sont plus maintenues dans la peinture qui n'assure donc plus son rôle de protection. [56] Des miroirs solaires provenant de différents fabricants ont été vieillis en

exposant soit la face avant soit la face arrière aux UV, et la composition des peintures a été contrôlée par FTIR-ATR. [224] Les résultats ont montré que la perte de réflectance spéculaire était plus rapide avec la face arrière exposée, mais uniquement lorsqu'elle était dégradée. Pour les miroirs où la peinture avait subi peu de changement, la perte de réflectance était similaire quelle que soit la face exposée.

Au moins deux étapes sont impliquées dans le processus de corrosion : la diffusion des molécules d'eau jusqu'au site et la réaction de corrosion elle-même. Dans le cas d'un miroir monolithique, la couche d'argent est protégée par le système de peinture qui agit comme un revêtement. L'eau doit donc diffuser à travers cette barrière ou par les bords, qui ne sont pas toujours suffisamment protégés. Une comparaison peut être faite avec les systèmes électroniques encapsulés par un polymère : le système de peinture et la couche de cuivre agissent comme l'emballage de protection, tandis que la couche d'argent est équivalente au système électronique en lui-même. La propriété fonctionnelle des systèmes électroniques est leur conductivité électrique tandis que celle des miroirs est leur réflectance. Dans les deux cas, cette propriété est contrôlée par la partie centrale de la structure. Comme démontré dans deux des études mentionnées précédemment, [225,226] l'étape limitante du processus de corrosion dépend du matériau ou système étudié. Par conséquent, les conclusions concernant cette étape limitante et l'énergie d'activation associée ne peuvent pas être directement transposées au cas des miroirs solaires, en revanche la méthodologie pourrait être utilisée et ces résultats donnent un ordre de grandeur des énergies d'activation associées.

Certaines d'études [214,215] considèrent plusieurs modèles parmi les trois types présentés ci-dessus et les appliquent aux données expérimentales obtenues pour déterminer lequel est le mieux adapté à leur cas spécifique. La méthode idéale pour dégager le meilleur modèle serait de déterminer le mécanisme de dégradation ainsi que les lois physiques associées. En pratique, cette tâche est difficile et c'est pourquoi les études corrèlent leurs données à des lois empiriques existantes. Par exemple, les miroirs laminés contiennent une couche de PVB, par conséquent sa dégradation pourrait être modélisée par la relation T+HR qui a été utilisée précédemment pour modéliser la dégradation de la résistivité électrique du PVB. [211]

Bien que les relations mathématiques aient été discutées ici pour les miroirs verres et polymères, elles pourront être appliquées aux miroirs aluminium aussi bien qu'à d'autres matériaux. L'important est que pour chaque nouveau matériau, le mécanisme de dégradation devrait être identifié grâce à des caractérisations structurales et chimiques, et les paramètres cinétiques devraient être déterminés expérimentalement puis corrélés avec ce mécanisme. Néanmoins en pratique, l'identification d'un tel mécanisme est difficile et demande une longue période d'analyses avec beaucoup de techniques de caractérisation complémentaires. Le mécanisme complet est donc rarement connu, mais certains indices peuvent être fournis par les dégradations observées avec quelques techniques judicieusement choisies.

Les valeurs minimale et maximale pour les quatre paramètres cinétiques E_a, β, n et p reportées précédemment sont synthétisées dans le Tableau II-4, séparément pour chaque domaine d'application.

Tableau II-4 : Gamme des paramètres cinétiques issus de la littérature par domaine d'application, avec E_a en kJ/mol, β en %, et n et p *sans unité*.

Paramètre	min	max	domaine / application
E_a	0	480	réactions en phase gaz
E_a	0	210	polymères
E_a	0	200	PV
E_a	140	210	absorbeurs solaires
β	290	530	microélectronique
β	282	-	PV
n	-3	-2.5	microélectronique
n	-4	$^{-1}$.5	PV
p	0.5	1.1	photodégradation des matériaux

Une méthode de stress par palier a été appliquée aux miroirs solaires polymères. [87,88] Le vieillissement a été réalisé en utilisant le système UAWS développé par le NREL et ATLAS. [87,100] Le facteur d'accélération de ce système a été estimé à 63 comparé au sud de la Floride. Toutefois, il a été conclu que des plans de tests devraient être développés avec des traitements statistiques sophistiqués pour modéliser ce type de vieillissement, ce qui s'avère difficile à réaliser. [87,88]

Il est connu que la dégradation des polymères est influencée par leur formulation, en particulier par la présence de catalyseurs de la photo-oxydation, ainsi que par les conditions de polymérisation. [210] Ceci est d'une importance capitale dans le cas des miroirs solaires, parce que le système de peintures de protection possède une composition qui varie selon le fabricant et peut même varier d'un lot à un autre. En effet, le marché est encore jeune, la production des miroirs n'est pas encore stabilisée et les fabricants adaptent leurs matériaux et méthodes de production au fur et à mesure.

Ce travail de synthèse et d'analyse des lois de vieillissement a fait l'objet d'un article publié. [227]

Chapitre III

Matériaux et Méthodes

Plusieurs miroirs provenant de différents fabricants ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Comme leur composition précise est tenue confidentielle par les fabricants, une étude détaillée de leur composition a été effectuée sur les échantillons à l'état initial. Pour cette raison, les techniques et instruments de caractérisation utilisés sont présentés en premier, puis les résultats de l'analyse des matériaux sur chaque type de miroirs sont détaillés dans un deuxième temps. Enfin, la troisième partie décrit les protocoles d'essais de vieillissement menés sur les miroirs ainsi que les équipements utilisés.

1. Caractérisations

1.1. Préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été fournis par leurs fabricants respectifs, soit déjà découpés, soit sous leur forme commerciale de 1 m². Ces derniers ont ensuite été découpés par une entreprise extérieure. Il est préconisé d'utiliser des échantillons de 10 cm de côté minimum pour limiter les effets de bords au cours du vieillissement. [46] Cette taille était néanmoins trop grande pour que les échantillons puissent entrer dans les spectroscopes et être mesurés au cours du vieillissement. Il a par conséquent été décidé de réduire légèrement leur taille et de concentrer les mesures aux centres des échantillons et au niveau des bords originaux protégés. Les échantillons exposés en vieillissement accéléré étaient des carrés mesurant 7 cm de côté. Deux formats ont en revanche été utilisés pour le vieillissement extérieur : des petits échantillons de 7 cm pour les mesures de routines et des grands échantillons de 15 ou 20 cm de côté, selon le fournisseur, pour avoir une meilleure représentativité des miroirs entiers en limitant les effets de bords.

La plupart des miroirs commerciaux ont des bords protégés ; tous les échantillons provenant de ces miroirs ont donc été sélectionnés avec un bord d'origine protégé. En revanche, certains miroirs entiers sont sans protection, donc dans ce cas, les quatre bords des échantillons sont identiques. Les échantillons livrés par les fabricants ne sont pas accompagnés d'informations précises quant à leurs origines : numéro de lot, procédé de fabrication et moyen de découpe utilisés… Cette absence d'informations nous a entrainés à faire un certain nombre d'hypothèses quant à l'homogénéité des lots de miroirs testés, et il n'est pas possible de garantir leur similitude d'un lot d'échantillons à l'autre. Pour les miroirs entiers découpés ensuite, nous savons que les échantillons

proviennent du même miroir, cependant nous n'avons pas non plus d'informations sur la fabrication, ni même si ce miroir est représentatif de la production ou provient des échantillons rebutés par le contrôle qualité.

Nous avons essayé d'obtenir des fournisseurs des échantillons homogènes et possédant un ou deux bords originaux, toutefois l'approvisionnement en miroirs n'est pas une tâche aisée.

Les échantillons de miroirs ont été découpés à la fin des essais de vieillissement en échantillons plus petits pour mener les analyses et les caractérisations nécessaires. Pour cela, une table de découpe a été utilisée pour tracer une ligne droite sur le verre à la distance souhaitée. Une pression est ensuite appliquée de part et d'autre de cette ligne, avec le miroir posé en appui sur un seul des deux côtés, jusqu'à ce qu'il se casse en deux parties suivant cette ligne. Pour obtenir de plus petits morceaux, la ligne est tracée avec une pointe diamant et des pinces sont alors utilisées pour casser les échantillons en deux parties.

Les échantillons sont nettoyés avant chaque caractérisation avec de l'eau osmosée, pour éviter les contaminations chimiques, et du papier optique ou une lingette en microfibre employée afin de limiter le risque de rayures. Dans le cas d'une salissure résistante, un solvant destiné au nettoyage du verre, le produit *Glass Cleaner RS 692-924*, a été employé avant d'être abondamment rincé avec de l'eau osmosée. Les éventuelles poussières restantes sont retirées avec un pinceau doux.

1.2. Observation macroscopique

Les échantillons sont observés attentivement et les défauts sont notés. Une photo des échantillons à l'état initial est faite puis régulièrement au cours des vieillissements, afin de suivre les dégradations observables visuellement : corrosion par les bords, piqures de la couche réflective, décoloration de la face arrière, apparition de bulles dans les peintures, etc.

Ils sont photographiés avec un appareil Canon EOS 1200D. Les photographies d'ensemble de la face avant et de la face arrière sont prise avec un objectif classique (EFS 18-55 mm), tandis que les défauts sont photographiés à l'aide d'un objectif macroscopique (Canon Macro Lens EFS 60 mm). Un réglet est systématiquement placé sur la photographie afin de donner l'échelle.

Les miroirs ont comme propriété de réfléchir la lumière, donc photographier leur surface peur s'avérer difficile. Afin de ne pas focaliser sur le reflet de l'appareil ou du plafond mais bien sur la couche réfléchissante, un montage a été mis en place et perfectionné au cours de cette thèse. Il est visible sur la Figure III-1.

Figure III-1 : Banc de photographie des miroirs

1.3. Spectrométrie de réflexion

La spectrométrie UV – visible et infrarouge permet de mesurer la réflectance d'un miroir sur toute la gamme du spectre solaire (280 – 2500 nm). La réflectance est la caractéristique la plus importante des miroirs et cette mesure fournit des informations précises, mais elle prend beaucoup de temps. Elle permet de suivre la vitesse de dégradation des miroirs mais pas d'identifier les phénomènes intervenants ni leurs mécanismes. [48]

Comme définit précédemment, on distingue trois types de réflectances : la réflectance hémisphérique ou totale, la réflectance diffuse et la réflectance spéculaire. Généralement, les réflectances hémisphérique et spéculaire sont mesurées, la différence donne la proportion diffuse. [46]

La lumière du soleil n'étant pas polarisée, la réflectance considérée pour les applications CSP est la moyenne des réflectances polarisées S et P, dans les cas où $\theta_{inc} > 15°$. La polarisation de la lumière est négligeable à une incidence proche de la normale, soit $\theta_{inc} < 15°$, aussi est-il préférable de réaliser les mesures de réflectance à un angle d'incidence faible pour s'affranchir de la polarisation. [46]

1.3.1. Réflectance spéculaire

Théorie

La mesure de la réflectance spéculaire est complexe et il existe encore beaucoup de difficultés à surmonter pour optimiser cette mesure afin qu'elle puisse répondre aux exigences du domaine du CSP. [46] La manière de la réaliser est l'objet d'un débat, notamment dans le cadre de la tache III de SolarPACES, dont l'un des objectifs est de rédiger un guide des bonnes pratiques pour la mesure de la réflectance spéculaire des miroirs. Plusieurs acteurs du domaine, dont notre laboratoire, sont impliqués dans ce processus pour définir une standardisation de la mesure, toutefois il n'existe pas d'approche générale valable pour tous les matériaux. [46]

Toutes les difficultés et les développements spécifiques en cours ne seront pas détaillés ici. Toutefois, cette mesure n'est pas évidente et il est important de décrire la méthodologie de mesure afin de s'assurer de sa pertinence pour les études de

vieillissement. Le fait que le laboratoire participe à ce groupe de travail international nous permet de suivre l'évolution des protocoles et ainsi garantir la validité de ces mesures pour les études de vieillissement. Celles-ci sont par ailleurs moins contraignantes que celles destinées à caractériser optiquement les miroirs car elles ne nécessitent pas une qualification fine des propriétés optiques mais seulement un suivi de la fonction principale qui est la réflectance spéculaire, tant que celle-ci correspond à une mesure pertinente mais pas forcément exhaustive.

La réflectance spéculaire est déduite de l'intensité du faisceau de mesure collectée à travers une ouverture ou mesurée dans le champ de vision du détecteur. Le signal $\rho_{détectée}$ est donné par l'équation (34) [46] :

$$\rho_{détectée} = N \int_{\Omega} \int_{S_{faisceau}} \int_{S_{détecteur}} d\Omega_i \, dS_{faisceau} \, dS_{détecteur} \, I(A,\vec{\imath}) R \left(\frac{\overrightarrow{AB} \times \vec{r}}{|\overrightarrow{AB}|} \right) \qquad (34)$$

où N est un facteur de normalisation, $I(A,\vec{\imath})d\Omega_i$ est l'intensité du faisceau dans la direction $\vec{\imath}$, à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega_i$ et frappant le miroir au point A, B est le point du détecteur capturant la lumière réfléchie selon $\overrightarrow{AB}$ et dont l'intensité est donnée par la fonction de distribution de la diffusion notée R. Le vecteur unité $\vec{r}$ indique la direction de la réflectance spéculaire donnée par $\vec{\imath}$ et la normale à la surface du miroir. L'intégrale est effectuée sur Ω_i représentant la divergence du faisceau parallèle, la surface de la tache sur le miroir $S_{faisceau}$, et la surface du détecteur $S_{détecteur}$. [46]

L'équation (34) représente le profil d'intensité du faisceau frappant le miroir, qui est ensuite corrélé avec la fonction R selon laquelle la lumière est réfléchie par le miroir. Une deuxième corrélation met en jeu la fonction représentant l'ouverture du détecteur, qui capture ensuite la lumière réfléchie. Le signal mesuré n'est pas caractéristique en lui-même du matériau, en revanche la fonction de distribution de la diffusion R l'est. R dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence, et peut être déduite des données expérimentales. Quand R est connue, la réflectance spéculaire est donnée par l'équation (35), où R est normalisée à l'intégrale sur un angle d'acceptance de π/2.

$$\rho_s(\lambda,\theta,\phi) = \rho_h(\lambda,\theta,h) \int_0^{2\pi} \int_0^{\phi} d\beta \, d\varphi \, sin(\varphi) \, R(\lambda,\theta,\varphi) \qquad (35)$$

La réflectance spéculaire est ensuite intégrée sur tout le spectre solaire afin de déterminer la quantité d'énergie réfléchie pour λ compris entre 280 et 2500 nm. Cette caractéristique est la « réflectance spéculaire solaire ». En général, le spectre solaire utilisé est le spectre standard AM1.5 (ASTM G173-09).

Les spécifications idéales de l'instrument permettant la mesure de la réflectance sont décrites dans le guide fourni par le groupe de travail de SolarPACES. [46] Toutefois, l'instrument idéal n'existe pas encore, mais d'autres regroupant une partie de ces spécifications sont actuellement utilisés et sont décrits ci-dessous. D'autre part, les équipes de ce groupe de travail développent leurs propres équipements. [228]

Une mesure de la réflectance spéculaire peut s'effectuer avec un spectromètre UV-visible équipé d'un module ARTA (Absolute Reflectance and Transmittance Analyser) [229]. La valeur est ensuite pondérée par le spectre solaire, selon la norme ASTM G 173-03 pour un spectre AM 1.5. Cette mesure fournit une information précise car la réflectance est mesurée à chaque longueur d'onde et l'angle d'incidence peut être ajusté de 5 à 85°, et il s'agit d'une mesure absolue qui n'a donc pas besoin d'un miroir de référence. Toutefois, elle prend beaucoup de temps. De plus, la taille et la forme de la tâche ne sont pas contrôlées, ce qui limite la sensibilité sur l'angle d'acceptance qui se calcule à partir des données géométriques.

Pour cette raison, la réflectance spéculaire peut être mesurée à une seule longueur d'onde représentative. Par exemple, le réflectomètre portable 15R-USB de la société D&S (Devices & Services Company) permet de mesurer la réflectance spéculaire à 660 nm, avec un angle d'incidence de 15° et un angle d'acceptance réglable entre trois valeurs prédéfinies (15, 25 et 46 ou 7 mrad selon l'option). [230] Cette mesure fournit donc une information limitée comparée à la mesure ARTA, cependant elle permet un gain de temps considérable. Cet appareil est le plus utilisé dans la littérature actuellement. Par conséquent, il est d'usage au laboratoire de suivre le vieillissement accéléré avec le réflectomètre portable D&S et de mesurer la réflectance avec le module ARTA uniquement lorsque celle-ci varie à 660 nm.

La perte de réflectance spéculaire est souvent proportionnelle à la perte de réflectance hémisphérique. Comme cette dernière est plus simple et plus rapide à mesurer (voir le paragraphe précédent) et qu'il s'agit du critère principal de performance, donc de la mesure la plus fréquente pour suivre la dégradation, il est possible de contrôler la réflectance hémisphérique systématiquement et spéculaire occasionnellement. [47,231] Toutefois, la dégradation de la couche réflective peut aussi conduire à une augmentation du caractère diffus, dans ce cas la réflectance hémisphérique sera stable ou diminuera peu tandis que la réflectance spéculaire chutera. Il est donc important de contrôler cette dernière régulièrement et de ne pas considérer la réflectance hémisphérique comme suffisante. Ceci met également en avant l'intérêt d'utiliser le réflectomètre portable D&S pour le suivi des vieillissements.

Par ailleurs, le comportement en vieillissement vis-à-vis de la réflectance n'est pas identique pour toutes les technologies de miroir. En effet, les technologies dites de première surface sont souvent plus sensibles à la perte de spécularité. [55]

Protocole utilisé

La réflectance spéculaire des miroirs a été mesurée avec un spectrophotomètre Lambda 950 fourni par Perkin-Elmer, équipé d'un ARTA visible sur la Figure III-2. Le laboratoire travaille en particulier sur les technologies Fresnel, pour lesquelles les angles d'incidence extrêmes sont 8° et 65° ; ces deux angles sont donc utilisés pour les mesures ARTA au laboratoire. Les spectres sont enregistrés sur la plage complète de longueurs d'onde du spectre solaire, soit entre 280 et 2500 nm. Les spectres sont ensuite intégrés par rapport au spectre solaire AM 1.5 (ASTM G173-03) pour calculer la réflectance spéculaire solaire. Cette mesure est longue, plus de 15 min par échantillon, et donc trop

lourde à mener de manière systématique. Les spectres complets ont donc été enregistrés ponctuellement avec l'ARTA.

Figure III-2 : Spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950, équipé d'un ARTA et zoom sur la partie contenant le porte-échantillon et le détecteur.

Le suivi continu de la réflectance a été réalisé avec un réflectomètre portable 15R-USB fourni par D&S décrit précédemment. Bien que l'angle d'ouverture soit réglable entre trois valeurs définies, il a été fixé à 7,5 mrad pour toutes les mesures. Trois mesures ont été effectuées par échantillon, en utilisant le support représenté Figure III-3, ce qui permet de mesurer toujours la même zone des échantillons. Ce support est issu d'un développement interne visant à garantir une bonne reproductibilité des mesures.

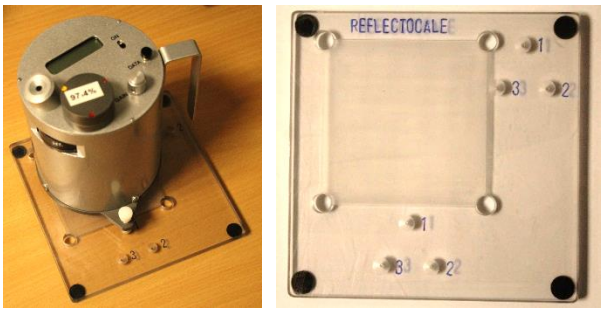


Figure III-3 : Le réflectomètre portable 15R-USB et le support utilisé pour les mesures.

1.3.2. Réflectance hémisphérique

Contrairement à la mesure de réflectance spéculaire, la mesure hémisphérique nécessite un miroir de référence spéculaire certifié qui doit être vérifié régulièrement. La mesure de la réflectance hémisphérique des miroirs s'effectue avec un spectromètre UV-Vis équipé d'une sphère d'intégration. Le premier Round Robin Test sur cette mesure réalisé en 2010 a mis en évidence de nombreuses sources d'erreur telles que la méthode, l'instrument, le miroir de référence, l'homogénéité de l'échantillon ou encore l'expérience de l'opérateur. [232] Un protocole établi pour la tâche 3 de SolarPACES et validé par un second Round Robin Test spécifie que la réflectance hémisphérique doit être mesurée [46,232] :

- Proche de l'incidence normale (0 – 10°) car la réflectance (et la transmittance) n'est pas influencée par la polarisation de la lumière ni l'angle du rayon incident entre 0 et 10°, en considérant l'erreur expérimentale. Cela rend la mesure plus simple et plus fiable.
- Avec un spectrophotomètre de haute qualité.

- Équipé d'une sphère d'intégration avec un diamètre minimum de 150 mm.
- Dans la gamme du spectre solaire, soit de 280 à 2500 nm. La mesure peut aussi être faite à partir de 300 nm car la réflectance entre 280 et 300 nm est négligeable, ce qui permet de réduire significativement le coup de l'instrument car une des lampes UV n'est plus nécessaire.

Le spectre expérimental doit au final être pondéré par le spectre solaire normalisé ASTM G173-03 pour obtenir la réflectance hémisphérique solaire.

Les spectres de réflectance hémisphérique présentés dans cette thèse ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Lambda 950 fourni par Perkin-Elmer, équipé d'une sphère d'intégration. [233] Les spectres sont ensuite intégrés par rapport au spectre solaire AM 1.5 (ASTM G173-03) pour calculer la réflectance hémisphérique solaire. Le miroir de référence est un miroir en verre calibré et certifié une fois par an avec une courbe de calibration par une société extérieure. La sphère d'intégration utilisée possède un revêtement blanc en Spectralon® et mesure 15 cm de diamètre. L'ouverture contre laquelle vient se positionner l'échantillon est un trou de 24 mm de diamètre.

Figure III-4 : Spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 avec sphère d'intégration.

1.4. Spectrométrie d'absorption

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) en réflexion totale atténuée (ATR) permet d'enregistrer le spectre infrarouge de substrats qui ne peuvent être analysés par transmission. Dans le cas des peintures, en raison même de leur composition, le spectre infrarouge présente un grand nombre de bandes, avec des maximums d'absorption proches, ce qui rend difficile leur attribution à des fonctions chimiques précises. [56]

L'analyse par ATR ne nécessite pas de préparation spécifique de l'échantillon et n'est pas destructive puisqu'il suffit de mettre en contact la partie à analyser avec le cristal ; en revanche elle ne peut être considérée comme quantitative, mais elle conduit à des résultats parfaitement exploitables en valeurs relatives.

Les spectres d'absorption infrarouge en ATR ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Vertex 70 équipé d'un accessoire ATR mono-réflexion muni d'un cristal diamant, visible sur la Figure III-5. Deux mesures ont été effectuées sur les peintures externes des miroirs monolithiques en cours de vieillissement. Pour les miroirs de référence et à la fin des essais de vieillissement, les peintures internes ont aussi été

analysées en retirant mécaniquement les peintures couche par couche avec une lame de cutter. La poudre obtenue a été analysée en formant un tas directement sur le cristal.

Figure III-5 : Spectromètre Bruker Vertex 70 équipé de l'accessoire ATR.

1.5. Colorimétrie

Les matériaux organiques changent de couleur lorsqu'ils sont exposés en milieu extérieur, en particulier sous irradiance lumineuse, aussi leur vieillissement est-il souvent suivi par des mesures colorimétriques. [234-237] Les miroirs en verre monolithiques sont protégés par des peintures en face arrière, composées de liants polymères organiques, susceptibles de se dégrader au cours des expositions. Cette dégradation entraine un changement de leur couleur qui survient avant la perte de réflectance. [222] Bien que la mesure colorimétrique ne permette pas d'analyser le mécanisme de dégradation, elle est non destructive, simple et rapide à mettre en œuvre et permet donc de suivre la dégradation. [222]

Des mesures de colorimétrie ont été effectuées sur la face arrière des miroirs, avec un colorimètre BYK Gardner en utilisant l'espace de couleur CIE L* a* b* et la brillance G. Cet espace peut être représenté par une sphère comme représenté sur la Figure III-6. Trois points de mesures ont été effectués sur chaque échantillon, puis la moyenne a été prise en compte pour suivre l'évolution de chaque paramètre.

Figure III-6 : Colorimètre et espace de couleur CIE L* a* b*.

1.6. Microscopie optique

Les images de microscopie optique ont été réalisées avec un microscope optique Zeiss Axio Imager A2m équipé d'une caméra Axio Cam. Il est également équipé de cinq objectifs avec les grossissements : x 5, x 10, x 20, x 50 et x 100. Trois méthodes de filtrage optique sont disponibles : classique, avec un filtre noir ou avec un filtre amplifiant le relief.

Figure III-7 : Microscope optique Zeiss Axio Imager A2m équipé d'une caméra Axio Cam.

L'aspect général de l'argent à travers le verre a été observé ainsi que la face arrière des miroirs. Les éventuels défauts notés pendant l'observation macroscopique ont été examinés, ainsi que les éventuels défauts microscopiques révélés par le balayage de la surface. Des observations de la tranche des miroirs ont également été faites après qu'ils aient été découpés à la fin des essais de vieillissement.

1.7. MEB et EDX

Des images ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage (MEB) Nova Nanosem 630 sur des échantillons de références et sur les échantillons après vieillissement. Un détecteur annulaire basse tension analytique pour électrons rétro diffusés en milieu gazeux (GAD) a été utilisé. Les échantillons ont été découpés pour observer la tranche, puis nettoyés avec de l'eau osmosée et du papier optique pour retirer les particules résultant de la découpe.

Ces analyses ont été couplées à une analyse en spectroscopie aux rayons X dispersive en énergie (EDX) pour étudier la composition des échantillons. Ces mesures sont interprétées en parallèle avec les spectres infrarouges en ATR pour déterminer au mieux la composition des peintures des miroirs monolithiques.

2. Matériaux composant les miroirs

Cette thèse se concentre sur l'étude des miroirs en verre car ce sont les plus utilisés dans les centrales historiquement et actuellement. [13,55] Les fabricants sont par conséquent plus nombreux sur le marché et plus intéressés par les études de durabilité. Pour des raisons de confidentialité, ni le nom des fabricants ni ceux des miroirs utilisés ne seront mentionnés ici. Une lettre a été attribuée à chaque technologie de miroirs : A, B, C et D désignent un miroir monolithique épais, E un miroir laminé et F un miroir monolithique fin.

Les échantillons de miroirs verre monolithiques ont une structure similaire présentée au paragraphe 9.1 ; toutefois des différences entre les technologies existent. Notamment, le système de peintures varie d'une technologie à une autre au niveau de la composition des couches, de leur nombre et de leur épaisseur. Les propriétés de chaque miroir sont détaillées ci-dessous dans un paragraphe dédié.

2.1. Réflectance spéculaire

La réflectance spéculaire mesurée avec l'ARTA à un angle de 8° est représenté sur la Figure III-8 pour chaque miroir.

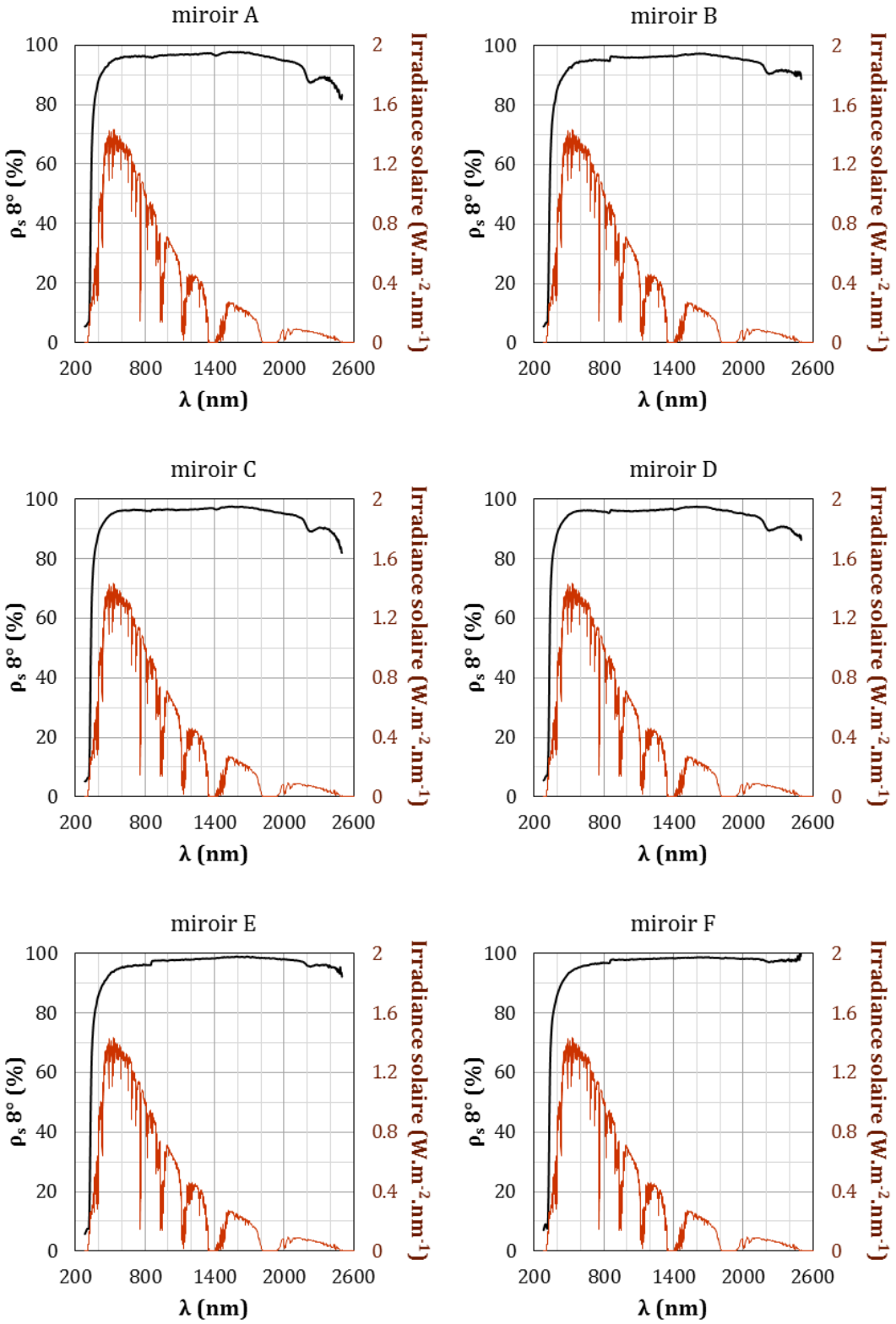


Figure III-8 : Réflectance spéculaire des miroirs A, B, C, D, E, F de référence mesurée avec l'ARTA à un angle d'incidence de 8° et irradiance solaire AM 1.5 selon la norme ASTM G173-03.

Les réflectances spéculaires solaires et à 660 nm des miroirs sont données dans le Tableau III-1. La réflectance spéculaire solaire oscille entre 93,7 % et 95,2 %, tandis que celle à 660 nm oscille entre 95,3 % et 96,2 %.

Tableau III-1 : Réflectances spéculaires solaires et à 660 nm des six miroirs étudiés.

miroir	A	B	C	D	E	F
ρ_s solaire (%)	94,7	93,7	94,8	94,7	94,8	95,2
ρ_s 660 nm (%)	95,6	95,3	95,9	95,6	95,8	96,2

2.2. Structure

Les miroirs A, B, C et D sont des miroirs verre monolithiques. Les échantillons A, B, C et D utilisés ont tous un bord original protégé : le verre présente un joint arrondi poli où la peinture externe déborde pour protéger les autres couches. Le joint des miroirs A et C est en plus poli.

Le miroir E est un miroir verre laminé. Les échantillons E utilisés ont tous un bord original protégé : les deux verres présentent un joint arrondi poli, le PVB déborde légèrement d'entre les deux verres, et la couche réfléchissante a été retirée sur environ 3 mm tout le long du bord.

Le miroir F est un miroir monolithique fin. Les bords originaux ne sont pas protégés, par conséquent les échantillons ont quatre bords identiques découpés.

La face avant, la face arrière et le bord protégé des miroirs ont été photographiés à l'état initial, Figure III-9.

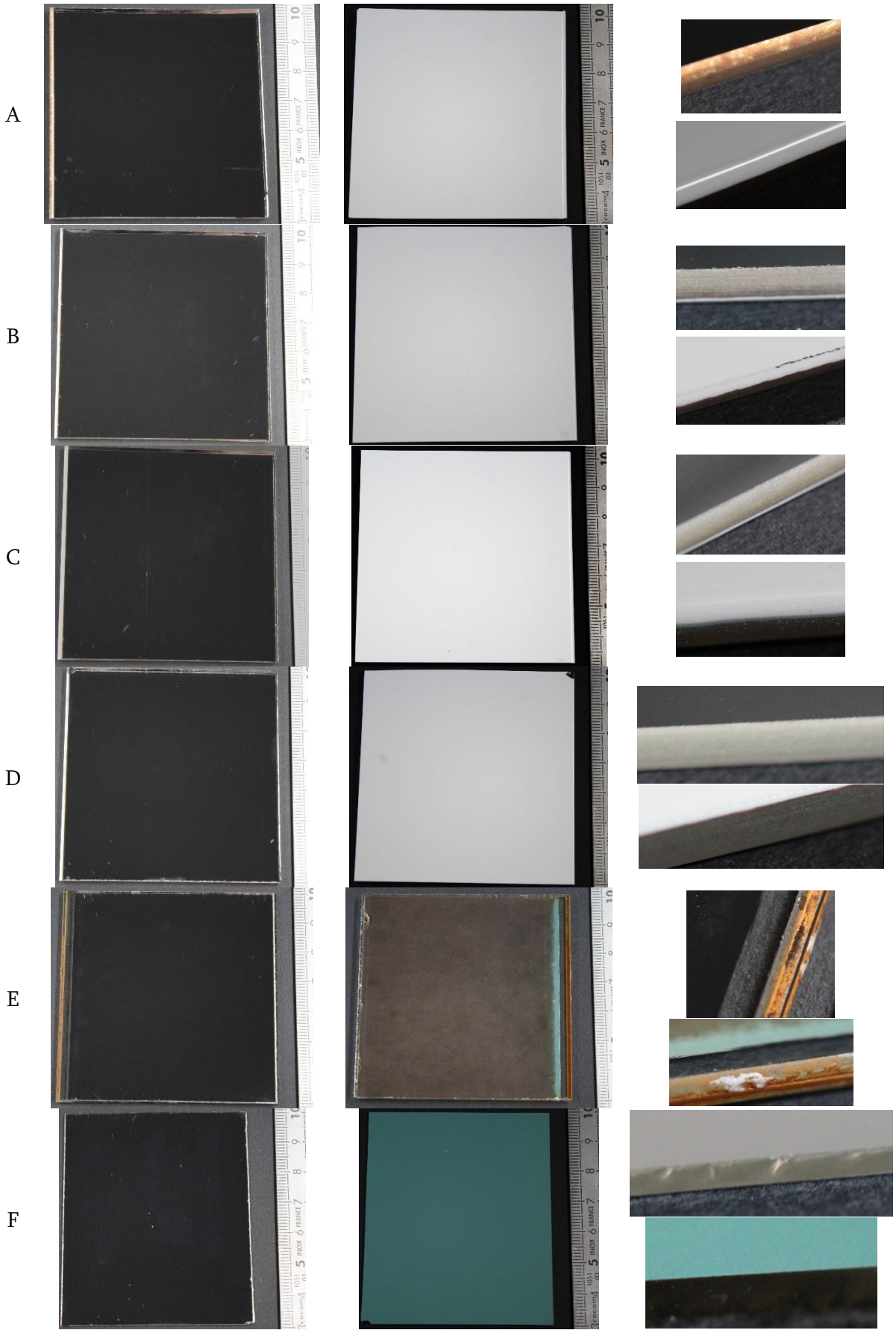


Figure III-9 : Photographies des faces avants, arrières et des bords protégés des miroirs.

Les miroirs épais A, B, C et D sont composés d'un verre extra-clair, d'une couche réflective d'argent, d'une couche de cuivre et de trois peintures. La peinture primaire est toujours rouge et la peinture externe toujours blanche, cependant la peinture intermédiaire peut être de multiples couleurs telles que marron, bleue, grise ou gris-vert. L'épaisseur de chaque couche est donnée sur le schéma des Figure III-10 à Figure III-13, d'après les mesures à partir des images prises au microscope optique et au MEB. Les couches métalliques sont trop fines pour être mesurées avec les techniques utilisées.

Le miroir E est composé d'un verre extra-clair en face avant, d'une couche réflective d'argent protégée par une couche de cuivre ; le tout est laminé avec du polyvinyle butyral (PVB) sur un verre en borosilicate en face arrière. L'épaisseur de chaque couche est donnée sur le schéma de la Figure III-14, d'après les mesures réalisées sur les verres et d'après les données de la littérature. Le PVB rend la découpe des échantillons complexe et ils n'ont pas pu être analysés au microscope optique ni au MEB. L'analyse FTIR en mode ATR n'a pas été effectuée car elle ne permet pas de suivre l'évolution du polymère d'encapsulation (PVB) sans détruire l'échantillon.

Le miroir F est composé d'un verre mince extra-clair, d'une couche réflective d'argent protégée par une peinture rouge et une peinture verte. On peut remarquer que contrairement aux autres miroirs celui-ci n'a pas de couche de cuivre entre l'argent et la peinture. L'épaisseur de chaque couche est donnée sur le schéma de la Figure III-15, d'après les mesures à partir des images prises au microscope optique et au MEB pour les peintures. La couche métallique est trop fine pour être mesurée avec les techniques utilisées.

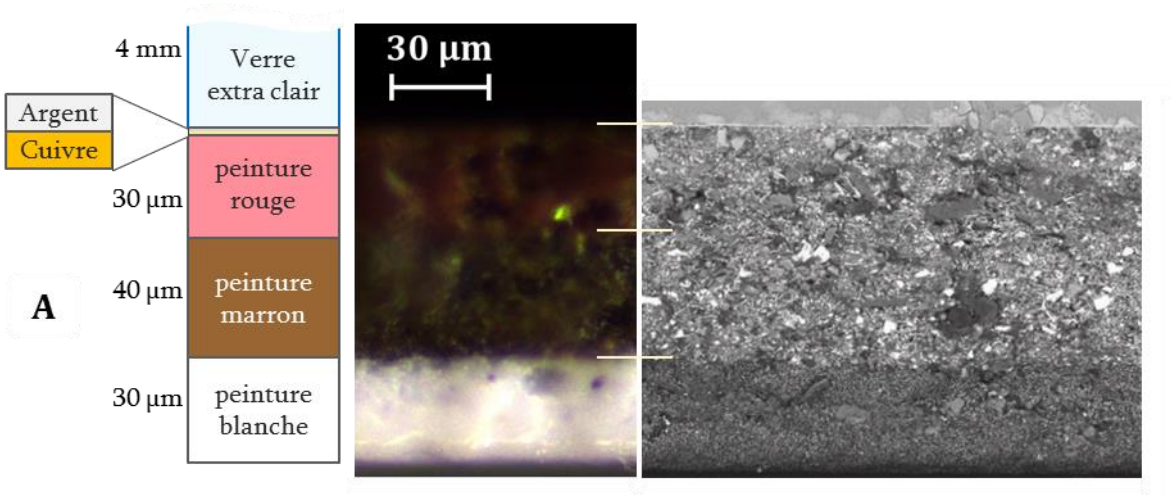


Figure III-10 : Structure du miroir A : schéma, image au microscope optique et au MEB.

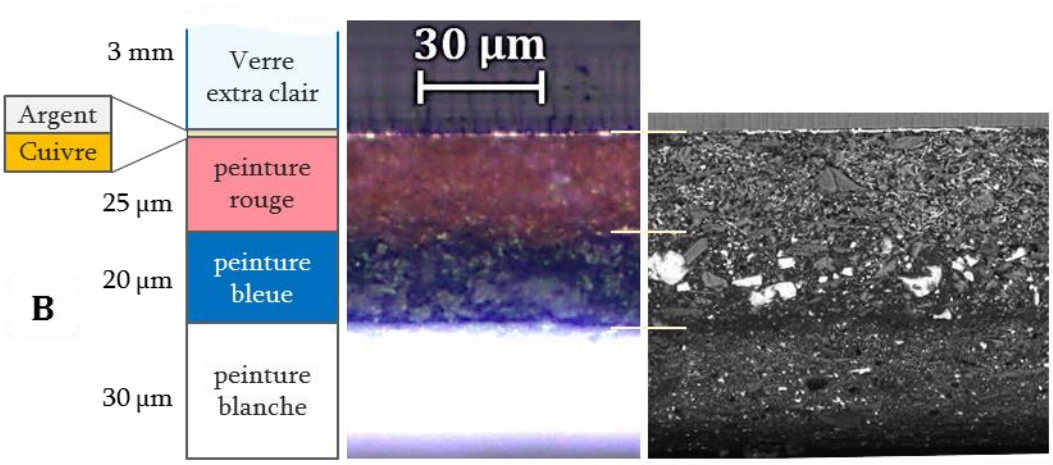


Figure III-11 : Structure du miroir B : schéma, image au microscope optique et au MEB.

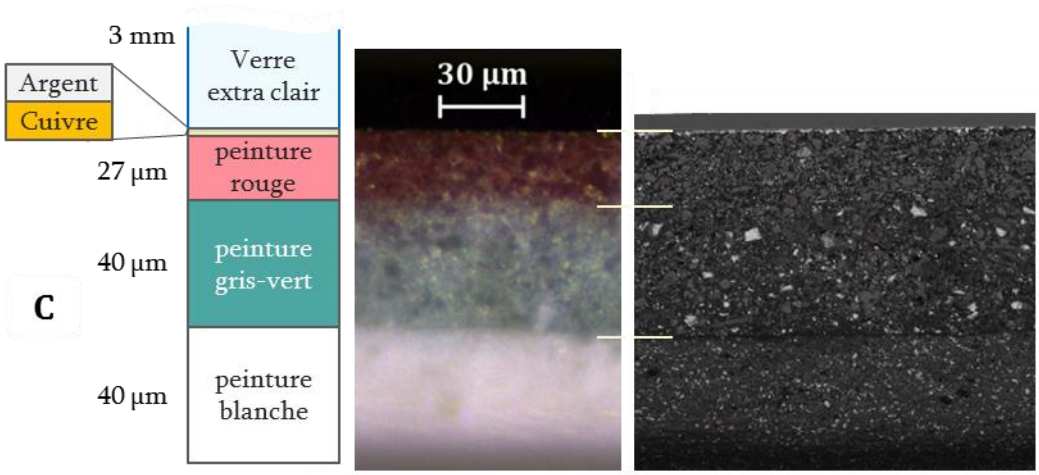


Figure III-12 : Structure du miroir C : schéma, image au microscope optique et au MEB.

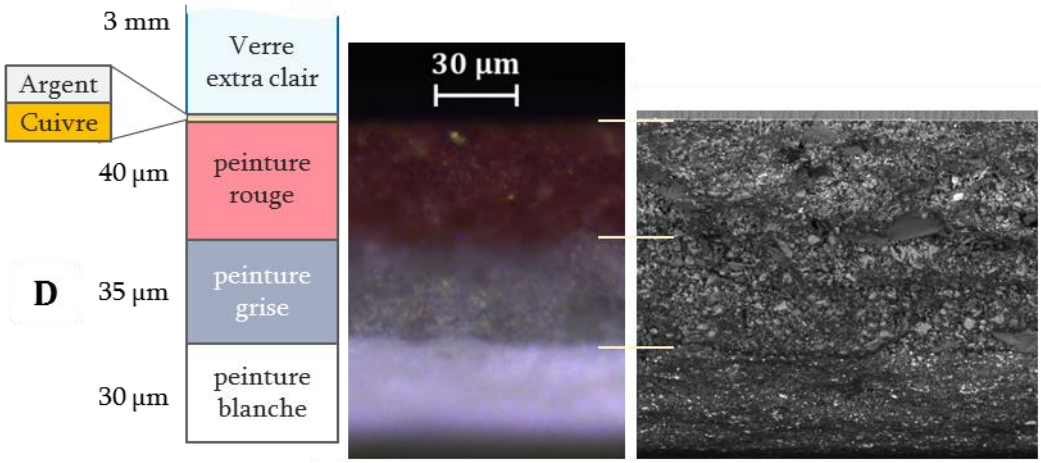


Figure III-13 : Structure du miroir D : schéma, image au microscope optique et au MEB.

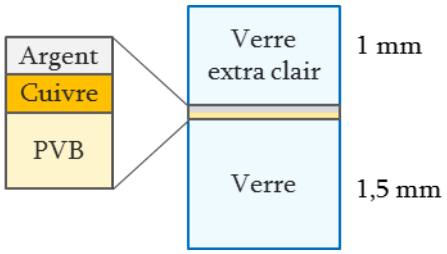


Figure III-14 : Structure du miroir E : schéma.

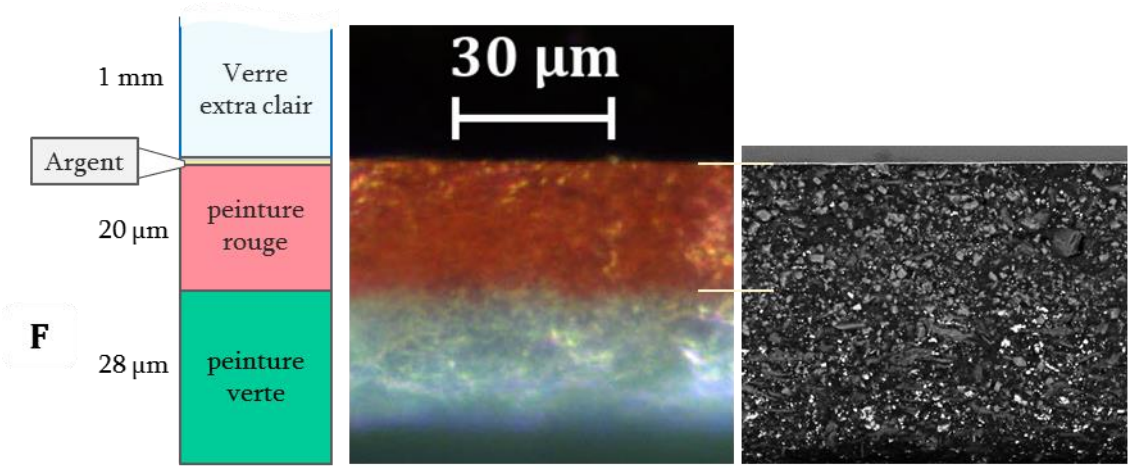


Figure III-15 : Structure du miroir F : schéma, image au microscope optique et au MEB.

2.3. Colorimétrie

Le Tableau III-2 rassemble les mesures de colorimétrie effectuées sur la face arrière de chaque miroir. Les peintures blanches ont des paramètres de colorimétrie L* a* b* proches du fait de leur couleur similaire, toutefois la brillance varie beaucoup d'un miroir à l'autre. Le miroir laminé a une brillance extrêmement élevée puisque la mesure est faite à travers le verre.

Tableau III-2 : Réflectances spéculaires solaires et à 600 nm
et paramètres de colorimétrie L* a* b* G des six miroirs étudiés.

miroir	ρ_s solaire (%)	ρ_s 660 nm (%)	L*	a*	b*	G
A	94,7	95,6	94,7	-0,7	-0,5	79,5
B	93,7	95,3	94,2	-1,3	0,1	60,1
C	94,8	95,9	95,0	-0,9	0,1	49,8
D	94,7	95,6	94,0	-1,0	1,4	31,9
E	94,8	95,8	60,4	6,1	26,0	152,2
F	95,2	96,2	57,4	-16,2	-1,3	13,4

2.4. Composition des peintures

L'analyse de la composition de chaque couche de peinture a été menée par FTIR-ATR ; les spectres sont donnés en annexe. Comme les peintures sont composées d'un mélange de liants et contiennent plusieurs charges différentes, les spectres sont difficiles à interpréter, d'autant que les fabricants ne communiquent pas sur leurs compositions.

Une analyse EDX a donc été effectuée sur une tranche du miroir, et la présence des éléments dans chaque couche de peinture est également donnée en annexe. À partir de ces deux analyses, la probabilité de présence des charges dans chaque couche de peinture a été synthétisée dans les Tableau III-3 à Tableau III-7, et l'attribution des pics aux différentes charges et liants a été réalisée sur les spectres en annexe.

Tableau III-3 : Probabilité de présence des charges dans les peintures du miroir A.

charges \ peinture	blanche	marron	rouge
CaCO3	non	oui	oui
K2CO3	non	non	non
PbCO3	non	moyen	non
BaSO4	oui	oui	non
PbSO4	non	oui	non
K2SO4	non	non	non
Na2SO4	non	moyen	moyen
Fe2O3	non	non	moyen
Mg3 Si4 O10 (OH)2	oui	oui	oui
TiO2	oui	non	non
ZnO	non	moyen	oui

Tableau III-4 : Probabilité de présence des charges dans les peintures du miroir B.

Charges	blanc	gris-bleu	rouge
CaCO3	non	oui	oui
K2CO3	non	non	non
PbCO3	non	non	non
BaSO4	oui	oui	non
PbSO4	non	oui	oui
K2SO4	non	non	non
Na2SO4	non	non	oui
Fe2O3	non	non	moyen
Mg3 Si4 O10 (OH)2	oui	oui	oui
TiO2	oui	moyen	non
ZnO	non	non	oui

Tableau III-5 : Probabilité de présence des charges dans les peintures du miroir C.

charges \ peinture	blanc	gris	rouge
CaCO3	non	oui	oui
K2CO3	non	non	non
PbCO3	non	non	non
BaSO4	oui	oui	non
PbSO4	oui	oui	moyen
K2SO4	non	non	non
Na2SO4	non	non	non
Fe2O3	non	non	moyen
Mg3 Si4 O10 (OH)2	oui	oui	oui
TiO2	oui	oui	non
ZnO	non	moyen	oui

Tableau III-6 : Probabilité de présence des charges dans les peintures du miroir D.

charges \ peinture	blanc	gris	rouge
CaCO3	non	oui	oui
K2CO3	non	non	non
PbCO3	moyen	non	moyen
BaSO4	oui	non	non
PbSO4	oui	non	oui
K2SO4	non	non	non
Na2SO4	non	non	non
Fe2O3	non	non	non
Mg3 Si4 O10 (OH)2	oui	oui	oui
TiO2	oui	non	non
ZnO	non	non	oui

Tableau III-7 : Probabilité de présence des charges dans les peintures du miroir F.

charges \ peinture	vert	rouge
CaCO3	oui	oui
K2CO3	non	non
PbCO3	non	non
BaSO4	oui	non
PbSO4	oui	moyen
K2SO4	non	non
Na2SO4	non	non
Fe2O3	non	non
Mg3 Si4 O10 (OH)2	oui	oui
TiO2	moyen	non
ZnO	non	oui

2.5. Synthèse

Le Tableau III-8 résume les charges les plus probablement présentes dans les peintures, à partir des analyses détaillées précédemment pour chaque miroir.

Tableau III-8 : Résumé des charges présentes dans les peintures.

miroir	charges \ peinture	CaCO3	BaSO4	PbSO4	Mg3 Si4 O10 (OH)2	TiO2	ZnO
A	blanc	non	oui	non	oui	oui	non
	marron	oui	oui	oui	oui	non	moyen
	rouge	non	non	non	oui	non	oui
B	blanc	non	oui	non	oui	oui	non
	gris-bleu	oui	oui	oui	oui	moyen	non
	rouge	oui	non	oui	oui	non	oui
C	blanc	non	oui	oui	oui	oui	non
	gris	oui	oui	oui	oui	oui	moyen
	rouge	oui	non	moyen	oui	non	oui
D	blanc	non	oui	oui	oui	oui	non
	gris	oui	non	non	oui	non	non
	rouge	oui	non	oui	oui	non	oui
F	vert	oui	oui	oui	oui	moyen	non
	rouge	oui	non	moyen	oui	non	oui

Les peintures externes blanches contiennent du sulfate de baryum, du talc, du dioxyde de titane et parfois du sulfate de plomb. Les peintures intermédiaires peuvent avoir différentes couleurs, notamment marron ou des nuances de gris. Elles contiennent du carbonate de calcium, du talc, généralement du sulfate de baryum et de plomb, parfois du dioxyde de titane et de l'oxyde de zinc. Les peintures primaires sont systématiquement rouges ; elles contiennent du talc et de l'oxyde de zinc, généralement du carbonate de calcium et souvent du sulfate de plomb.

Le dioxyde de titane et de l'oxyde de zinc ont des propriétés anti-UV du fait de leurs indices de réfraction élevés et sont donc dans la peinture externe pour protéger les couches suivantes de la lumière. [56] Les composés de plomb sont efficaces contre la corrosion et sont donc toujours présents dans les peintures malgré l'interdiction de les utiliser du fait de leur toxicité. [53,56] Le talc, le carbonate de calcium et le sulfate de baryum sont des composés dits « extenseurs » qui permettent de moduler les propriétés des liants telles que la densité, la dureté, la perméabilité et l'écoulement. [56,128] Le talc est notamment une barrière à l'humidité et se retrouve dans toutes les peintures afin d'empêcher ou ralentir au maximum la propagation de l'eau jusqu'à l'argent. [56]

Comme rappelé précédemment, les liants sont difficiles à déterminer par analyse FTIR-ATR à cause du grand nombre de charges qui ajoute des pics sur le spectre et peuvent modifier la position et l'intensité relative de ceux des liants. [56] Les peintures

contiennent vraisemblablement un mélange de liants parmi des bases alkyde, acrylique, époxy, vinyle, mélamine et uréthane. [56,128]

3. Protocoles de vieillissements

L'état de l'art des connaissances actuelles montre que les trois principaux facteurs de stress auxquels sont soumis les miroirs sont la température, l'humidité et l'irradiance UV. Dans le cas d'un environnement côtier, le brouillard salin, très agressif, doit également être pris en compte. Les essais ont donc été focalisés sur ces facteurs de stress. Les modèles établis dans les domaines de l'électronique, du PV et des polymères incluent tous des constantes cinétiques propres au matériau et au procédé étudiés. Afin de les déterminer pour les miroirs, plusieurs niveaux d'un même stress ont été utilisés.

Pour chaque essai, les échantillons ont été caractérisés à intervalles réguliers puis remis en vieillissement.

Tous les moyens d'essais sont détaillés en annexe.

3.1. Thermique

Les échantillons ont été placés dans une étuve régulée à température constante, dans le noir et à humidité ambiante. Cinq températures ont été choisies dans le but de vérifier la relation d'Arrhenius. Les différentes températures étudiées étaient : 70°C, 85°C, 100°C, 115°C et 130°C.

Les trois premiers essais ont été faits dans des enceintes Venticell. L'essai à 115°C a été réalisé dans une enceinte VTU 60/60 fabriquée par Vötsch. L'essai à 130°C a été réalisé dans un four Nabertherm. Ces équipements sont détaillés en annexe.

3.2. Photochimique

Dans le but de déterminer la pertinence de la loi de la réciprocité pour les miroirs et la valeur du coefficient de Schwarzschild, les essais ont été menés à trois débits de dose (intensité lumineuse) différents, les autres paramètres étant fixés.

Comme il est souvent difficile de faire varier l'intensité des lampes dans les systèmes de vieillissement, les essais sous irradiance ont été effectués dans trois enceintes différentes : une enceinte Suntest XXL+, une enceinte Sepap 12/24 et une enceinte UV5X, qui ont respectivement une irradiance UV de 65, 90 et 205 W/m².

Dans les 3 cas, la température a été fixée à 70°C. Elle est régulée sur l'air dans la chambre pour la Suntest XXL+ et l'UV5X, tandis qu'elle est régulée directement sur l'échantillon dans la Sepap 12/24.

D'autre part comme mentionné précédemment, les miroirs monolithiques sont protégés par des peintures à base de polymères qui sont sensibles à la lumière. Les miroirs laminés ont quant à eux une partie en PVB aussi susceptible de se dégrader lorsqu'elle est exposée à la lumière. Il a donc été décidé d'étudier séparément l'effet de l'irradiance par la face avant, composée du verre et de l'argent, et par la face arrière, composée du système de peinture ou du verre et du PVB suivant le type de miroirs.

Dans la Sepap et l'UV5X, les miroirs sont fixés verticalement. Un cache est donc positionné contre l'échantillon afin de masquer totalement la face non exposée à

l'irradiance. Cela permet d'étudier uniquement la dégradation de la face directement exposée et ainsi de séparer les phénomènes d'irradiance avant et arrière. Ce cache est un miroir monolithique fin, positionné avec le verre contre l'échantillon. L'objectif était d'avoir un cache opaque aux UV, relativement peu sensible à la dégradation dans les conditions de test et n'absorbant pas le rayonnement afin de ne pas créer d'échauffement de la face ainsi cachée. Cela permet également de se placer dans des conditions similaires à la Suntest XXL+ où les échantillons sont posés à plat sur le plateau de l'enceinte, ainsi une des deux faces n'est pas exposée à l'irradiance.

3.3. Chaleur humide

Plusieurs conditions de température et d'humidité ont été utilisées en faisant varier un paramètre et en conservant l'autre constant, dans le but de déterminer une énergie d'activation thermique en présence d'une forte humidité d'une part (85 %), et d'autre part, de déterminer les constantes cinétiques des modèles de l'humidité avec une température élevée constante (85°C). Les essais de vieillissements en chaleur humide ont été menés dans cinq conditions différentes, selon la matrice d'essai du tableau iii-9.

Tableau III-9 : Temps d'essai atteint pour chaque condition de chaleur humide étudiée.

HR T	75 %	85 %	95 %
70 °C	-	2000 h	-
85 °C	2000 h	1620 h à 2650 h	750 h
95 °C	-	1000 h	-

Ces essais ont été effectués dans 3 types d'enceintes afin d'être menés en parallèle : une enceinte VC0018 fournies par Vötsch, une enceinte WKL 100/40 fournies par WeissTechnik et deux enceintes LHU-114 fournies par ESPEC. Ces équipements sont détaillés en annexe.

3.4. Brouillard salin

Les essais en brouillard salin ont été menés dans une enceinte Weiss SC 450, selon la norme ISO 9227. [107] Cette norme a été établie pour les métaux et leurs alliages, les revêtements métalliques, les revêtements anodiques d'oxydes et les revêtements organiques sur des substrats métalliques.

Les échantillons ont été exposés à une température de 35 °C, à 100 % d'humidité relative avec pulvérisation d'une solution de NaCl (50 ± 5 g/L, pH = 6,5-7,2). La quantité de cette solution a été ajustée pour obtenir un taux de condensation de 1,5 ± 0,5 mL/h sur une surface de 80 cm². Les échantillons ont été placés à un angle de 20° de la verticale sur un support en polymère.

3.5. Extérieurs

3.5.1. Climat des sites d'exposition

Des vieillissements extérieurs ont été menés dans le cadre du projet DURASOL (inclus dans le programme *Investissements d'Avenir* de l'Agence Nationale de la Recherche, n° ANR-11-EQPX-0014). [29]

Les sites utilisés et les instituts qui ont permis ces expositions étaient :

- Le Bourget-du-Lac ; CEA – INES ; ci-après désigné par « INES »
- Cadarache ; CEA ; ci-après désigné par « Cadarache »
- Saint-Pierre, ile de la Réunion ; PIMENT (Laboratoire de Physique et Ingénierie Mathématique pour l'Energie l'environnemeNt et le bâtimenT) ; ci-après désigné par « PIMENT »
- Plateforme de Vignola à proximité d'Ajaccio, Corse ; université de Corse Pasquale Paoli ; ci-après désigné par « Corse »

Ces quatre sites sont représentés sur la carte de l'irradiance globale horizontale fournie par Meteonorm®, sur la Figure III-16. Leurs données météorologiques ont été extraites du logiciel, et les valeurs annuelles moyennes, minimales et maximales sont données dans le Tableau III-10.

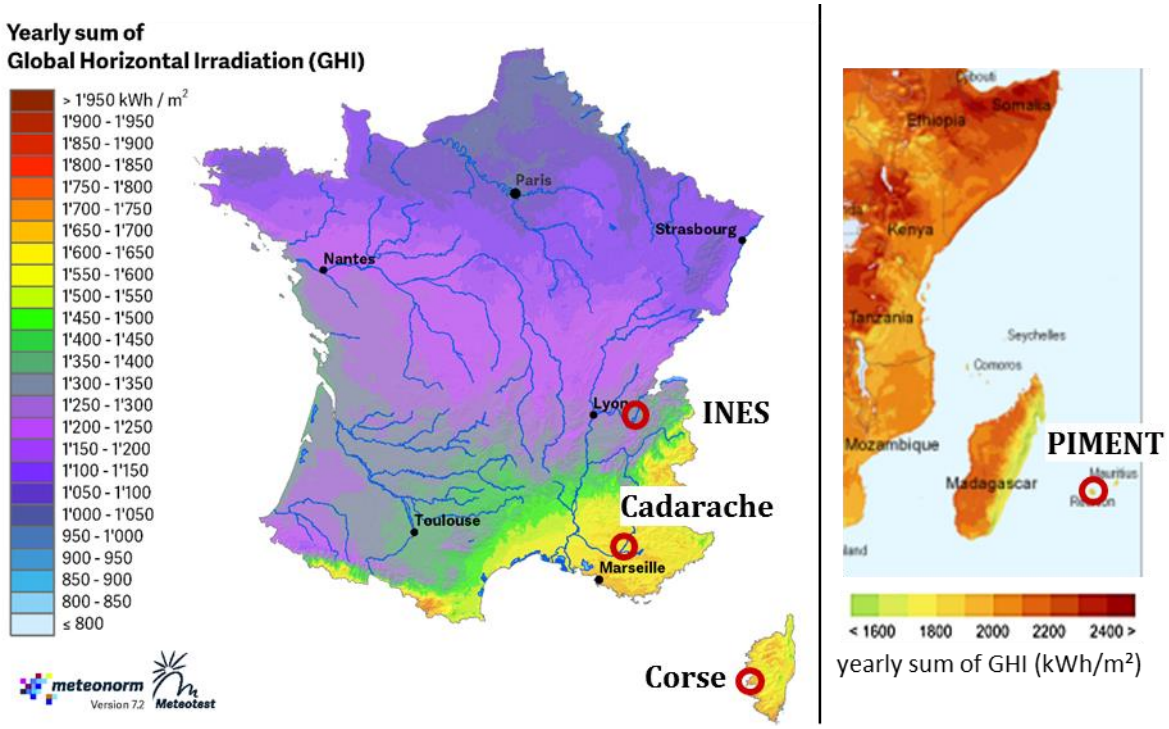


Figure III-16 : Carte du DNI fourni par *Meteonorm*® avec les sites d'exposition.

Tableau III-10 : Valeurs annuelles moyennes, minimales et maximales de température, humidité relative et irradiance UV sur les sites d'exposition, extraites des données Meteonorm®. [238]

		T °C	HR %	UV W/m²
INES	moy	12	74	9
	min	-7	28	0
	max	33	100	67
Cadarache	moy	14	64	11
	min	-4	24	0
	max	35	100	64
Corse	moy	16	75	11
	min	0	34	0
	max	35	100	63
PIMENT	moy	26	69	16
	min	17	34	0
	max	33	100	83

A partir de ces données, les profils de température sur chaque site ont été établis en calculant la fréquence de température par pas de 1°C pour les valeurs mesurées heure par heure sur chacun des sites. Ces profils sont représentés sur la Figure III-17.

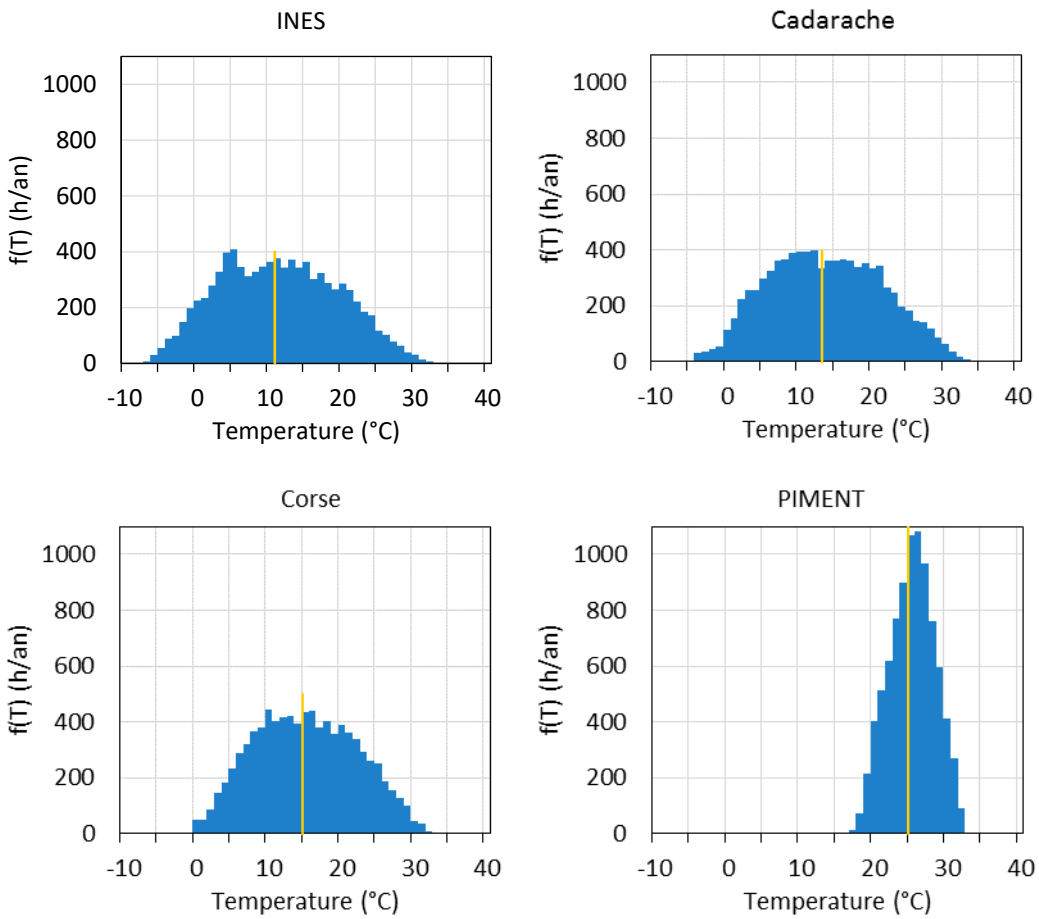


Figure III-17 : Profils de température des sites d'exposition, établi à partir des données *Meteonorm®*. [238] La moyenne annuelle est indiquée par le trait vertical jaune.

Suite à plusieurs difficultés techniques, les expositions à l'Université de Corse n'ont pas pu être réalisées au cours de cette thèse.

3.5.2. Support d'échantillons

Requis

Les pièces des supports sont exposées en extérieur de façon continue, et en contact avec les échantillons. Pour que le système d'exposition n'influe pas sur les dégradations observées, plusieurs contraintes doivent être respectées :

- Le système doit convenir à des tailles et épaisseurs d'échantillons variables, dans la gamme de 5 à 20 cm de côté et de 0,1 à 6 mm d'épaisseur.
- La face arrière des échantillons ne doit pas être masquée par le système.
- L'échantillon doit être tenu en 2 à 4 points, afin de répartir la charge en laissant une grande surface exposée.
- La contrainte mécanique sur les échantillons doit être faible pour ne pas les casser, mais suffisante pour les tenir en cas de vent.
- Les échantillons doivent être suffisamment éloignés pour ne pas entrer en contact et éviter la contamination par coulure d'un échantillon à un autre.

- Les fixations ne doivent pas entrainer de rétention d'eau en contact avec les échantillons.
- Le matériau doit être chimiquement inerte avec les composants des miroirs : verre, argent, aluminium, silice, cuivre, polymères, peintures…
- Le matériau doit être résistant en extérieur, notamment à la pluie, le vent, les UV, le sable, les embruns salins, le gel…
- Le système doit s'adapter aux racks d'exposition déjà en place sur les sites, dont le système de maintien ne convient pas à nos échantillons.
- Le système doit être facile à manipuler pour limiter les risques de casses par l'opérateur lors de la mise en place ou du retrait des miroirs.
- Le système doit être suffisamment peu coûteux pour être mis en place sur plusieurs sites d'exposition et acheté par les partenaires.

Supports existants

Les expositions de certains échantillons ont débuté en 2011 à l'INES. Le support utilisé à l'époque est présenté sur la Figure III-18.

Figure III-18 : Ancien support d'échantillons utilisé à l'INES.

Ce support possède plusieurs défauts majeurs, en particulier le fait que la face arrière soit masquée et en partie protégée de l'irradiance. De plus, l'eau s'infiltre puis est retenue au dos des échantillons par capillarité à cause de l'espace d'environ 5 mm entre les échantillons et la plaque d'acier inoxydable, initialement prévu pour limiter le contact avec le métal. Les échantillons sont maintenus par des lames en acier sur un bord, serrées manuellement par des écrous. Ce système a provoqué la casse de plusieurs échantillons en verre.

Le retour d'expérience du laboratoire a révélé qu'un tel système provoque des dégradations non représentatives, les miroirs n'étant pas tenus de cette façon sur les centrales, et n'est donc pas adapté au vieillissement d'échantillons.

Un autre type de rack a été installé dans le cadre du projet DURASOL, [29] présenté sur la Figure III-19. Ce rack est celui utilisé lors des expositions à PIMENT.

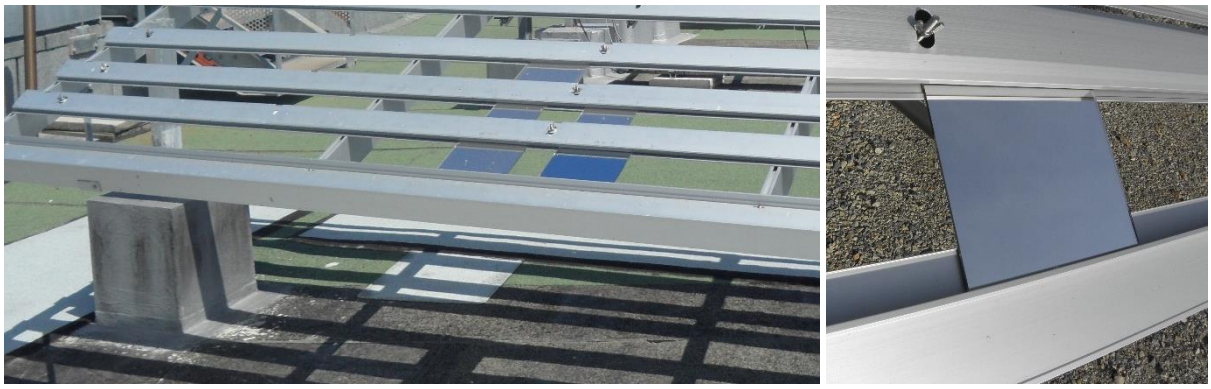


Figure III-19 : Rack utilisé à PIMENT.

Un profilé en aluminium maintient les échantillons par le haut, masquant 1 à 2 cm à partir du bord. Une lamelle en caoutchouc s'interpose entre l'échantillon et le métal. Le bas des grands échantillons repose sur une bande métallique, tandis que les petits sont seulement tenus par le haut pour limiter la perte de surface exposée. Ce support ne masque pas la face arrière des échantillons et permet donc une meilleure représentativité. Néanmoins, le haut des échantillons est soumis à des conditions particulières sous le profilé aluminium ; il ne sera donc pas pris en compte dans l'interprétation des dégradations. De plus, le système provoque des rayures sur le verre et sur les peintures aux niveaux des fixations ; autant de défauts favorisant la corrosion.

Conception d'un nouveau support

La conception retenue et utilisée pour les expositions en extérieur est présentée sur la Figure III-20. Les miroirs sont tenus en trois points : par les coins en bas et par le centre en haut. La pièce du haut permet d'ajuster le serrage en fonction de l'épaisseur et de la hauteur du miroir. Elle permet de retirer le miroir pour les points de caractérisations puis de le remettre en exposition, tandis que les pièces du bas sont ajustées lors du démarrage de l'exposition puis laissées en place par la suite.

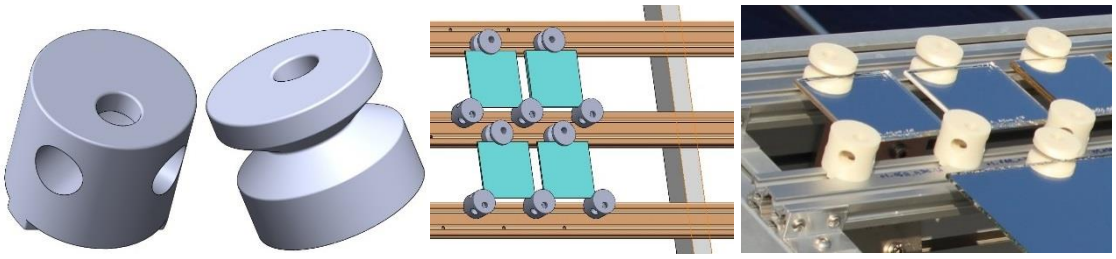


Figure III-20 : Pièces de support (gauche), plan (milieu) et photographie (droite) du rack d'exposition avec ces supports et des miroirs.

Matériaux

Les métaux ont été écartés car ils favoriseraient la corrosion des miroirs. À la place, un matériau polymère a été recherché. Le PolyTétraFluoroEthylène (PTFE ou Téflon) a notamment été envisagé, car il est inerte, durable et résistant aux UV, mais il est glissant, cher et difficile à mettre en forme (pas d'impression 3D). Finalement, de l'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS) a été sélectionné pour ses bonnes propriétés physico-chimiques

et la possibilité de fabriquer les pièces par impression 3D, ce qui autorisait une plus grande liberté dans la conception des supports qu'un usinage classique.

3.5.3. Mesure du climat

Pour relier les dégradations observées aux facteurs de stress, les niveaux de contraintes sur sites doivent être connus précisément.

Les données météorologiques suivantes sont mesurées sur site : température de l'air, humidité relative, irradiance lumineuse globale, directe et diffuse, irradiance UV-A et UV-B, vitesse et direction du vent, pluie.

Les sites du Bourget du Lac et de Saint-Pierre ont également été équipés de thermocouples fixés directement en face arrière de miroirs dédiés pour mesurer la température réelle des échantillons.

Une mesure des embruns salins par la technique de la mèche mouillée, selon la norme ISO 9225 :2002, [239] a été mise en place sur le site de Saint-Pierre, considérant la proximité de l'océan (4 km).

Figure III-21 : Mesure des embruns salins avec une mèche mouillée sur le site de Saint-Pierre à l'ile de la Réunion.

3.6. Temps d'essai par miroir

Le temps atteint pour chaque miroir dans chaque essai est indiqué dans le Tableau III-11. Tous les types de miroirs n'ont pas pu être vieillis pour chaque essai en raison du manque d'échantillons au moment où les essais ont été menés.

Tableau III-11 : Temps *(h)* atteint par les miroirs dans chaque essai.
Un x signifie que le miroir n'a pas été vieilli dans cet essai.

Stress	miroir conditions	A monolithique épais	B monolithique épais	C monolithique épais	D monolithique épais	E laminé	F monolithique fin
Température	70°C	8 000	8 000	20 820	20 820	2 300	14 500
	85°C	8 120	8 120	20 820	20 820	8 120	9 050
	100°C	8 120	7 900	8 000	8 000	2 300	10 000
	115°C	1 000	1 000	1 000	1 000	x	x
	130°C	1 000	1 000	1 000	1 000	x	x
Irradiance UV	65 W.m-² ; 70°C ; avant	3 100	3 100	x	x	3 100	3 100
	65 W.m-² ; 70°C ; arrière	2 100	2 100	x	x	2 100	2 100
	90 W.m-² ; 70°C ; avant	4 000	4 000	x	x	4 000	4 000
	90 W.m-² ; 70°C ; arrière	3 500	3 500	x	x	3 500	3 500
	205 W.m-² ; 70°C ; avant	2 303	2 303	x	x	2 303	2 303
	205 W.m-² ; 70°C ; arrière	2 058	2 058	x	x	2 058	2 058
Chaleur humide	70°C ; 85 % HR	x	x	1 000	1 000	1 000	1 000
	85°C ; 75 % HR	x	x	1 000	1 000	1 000	1 000
	85°C ; 85 % HR	x	x	1 620	2 650	2 400	2 000
	85°C ; 95 % HR	x	x	1 000	1 000	1 000	1 000
	95°C ; 85 % HR	x	x	750	750	750	750
Sel	Brouillard salin	3 640	x	3 288	7 200	2 460	3 360
Extérieur	INES	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000
	Cadarache	13 200	13 200	13 200	13 200	13 200	13 200
	Saint Pierre	12 000	12 000	12 000	12 000	12 000	12 000

Chapitre IV

Étude expérimentale

Le chapitre III a détaillé les six types de miroirs utilisés, les protocoles expérimentaux pour les quatre facteurs de stress étudiés et les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour suivre le vieillissement.

Les résultats expérimentaux sont présentés ci-après. Ils sont groupés par essai, puis par type de caractérisation, et enfin par miroir. Des corrélations entre les différents essais accélérés sont établies au fur et à mesure dans les synthèses. Les corrélations entre les essais accélérés et extérieurs sont dressées au paragraphe 7 afin d'évaluer la représentativité des essais effectués. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à la littérature au paragraphe 8.

1. Méthodes de présentation des résultats

Les mesures de réflectance spéculaire sont représentées sous la forme de la perte de réflectance au cours du temps, calculée selon l'équation (36) :

$$\Delta\rho_s = \rho_s(t) - \rho_s(0) \qquad (36)$$

où $\rho_s(t)$ est la réflectance spéculaire à 660 nm mesurée au D&S [230] (voir le 1.3.1) moyennée sur deux ou trois échantillons (suivant les essais), avec trois mesures par échantillons au temps t ; $\rho_s(0)$ désigne la même grandeur au temps initial.

La perte de réflectance n'étant pas linéaire avec le temps, nous avons cherché un autre modèle de régression correspondant à l'allure des courbes. Nous avons pour cela sélectionné une équation de Weibull, de la forme de la relation (37), où K, a et b sont des paramètres permettant l'ajustement de chaque courbe aux points expérimentaux et c a été fixé à 1.10^{-3}. L'ajustement des paramètres est réalisé à l'aide du solveur d'*Excel*.

$$\Delta\rho_s(t) = K\left(1 - exp\left(-\frac{(t.c)^a}{b}\right)\right) \qquad (37)$$

La corrélation de cette fonction avec les points expérimentaux a été illustrée graphiquement en traçant les valeurs de $\Delta\rho_s(t)$ calculé par l'équation de Weibull en fonction du $\Delta\rho_s(t)$ expérimental ; le résultat devant se rapprocher de la droite $y = x$.

Cette méthode a également été utilisée pour les résultats de colorimétrie. La brillance est représentée par le paramètre G dans l'espace de couleur CIE L*a*b* utilisé ici, dont la variation est calculée à partir de l'équation (38). Les miroirs monolithiques ont une peinture externe blanche qui est susceptible de jaunir en cours d'essai (voir le

chapitre I). Le jaunissement est représenté par l'augmentation du paramètre b dans l'espace de couleur CIE L*a*b* utilisé ici ; la variation de b a été calculée selon l'équation (39). La peinture verte du miroir monolithique fin quant à elle est plutôt susceptible de blanchir, ce qui est représenté par l'augmentation du paramètre L ; sa variation a été calculée selon l'équation (40).

$$\Delta G = G(t) - G(0) \tag{38}$$

$$\Delta b = b(t) - b(0) \tag{39}$$

$$\Delta L = L(t) - L(0) \tag{40}$$

Les spectres FTIR-ATR sont représentés en Annexe V pour alléger ce chapitre et en faciliter la lecture. Ils ont tous été traités avec le protocole décrit dans l'Annexe II. Les variations d'absorbance ont été calculées selon l'équation (41) afin de s'affranchir des valeurs d'absorbance initiale qui diffèrent grandement d'une bande à l'autre. Ceci permet une meilleure visibilité de l'importance de la variation pour comparer la diminution ou l'augmentation des intensités relatives des bandes d'absorption.

$$\Delta abs = \frac{abs(t)}{abs(0)} \tag{41}$$

Dans cette relation, abs désigne l'absorbance au maximum de la bande et non l'intégrale de son aire. Cette méthode a été choisie car les bandes sont nombreuses et se chevauchent, elles sont donc difficiles à déconvoluer. De plus, les cinétiques tracées sont relatives à la bande à 1000 cm^{-1} du fait du traitement des spectres, comme expliqué dans l'Annexe II.

2. Température

2.1. Observation macroscopique

Les photos des échantillons au temps de test final pour chaque température sont montrées sur la Figure IV-1, la Figure IV-2 et la Figure IV-3 respectivement pour les miroirs A, C et D. Le bord protégé est à gauche et le bord découpé à droite sur toutes les images sauf pour les images a) b) et c) du miroir D qui n'ont que des bords découpés. Les photos ont été coupées pour ne montrer que 2 cm en hauteur des miroirs car la dégradation est similaire sur toute la hauteur et cela permet de mieux visualiser l'aspect du voile. Un réglet gradué en mm est visible sur chaque image en guise d'échelle. Les photos des faces arrière des miroirs monolithiques n'ont pas été montrées car elles ne présentent pas de dégradations particulières, tout du moins visibles macroscopiquement.

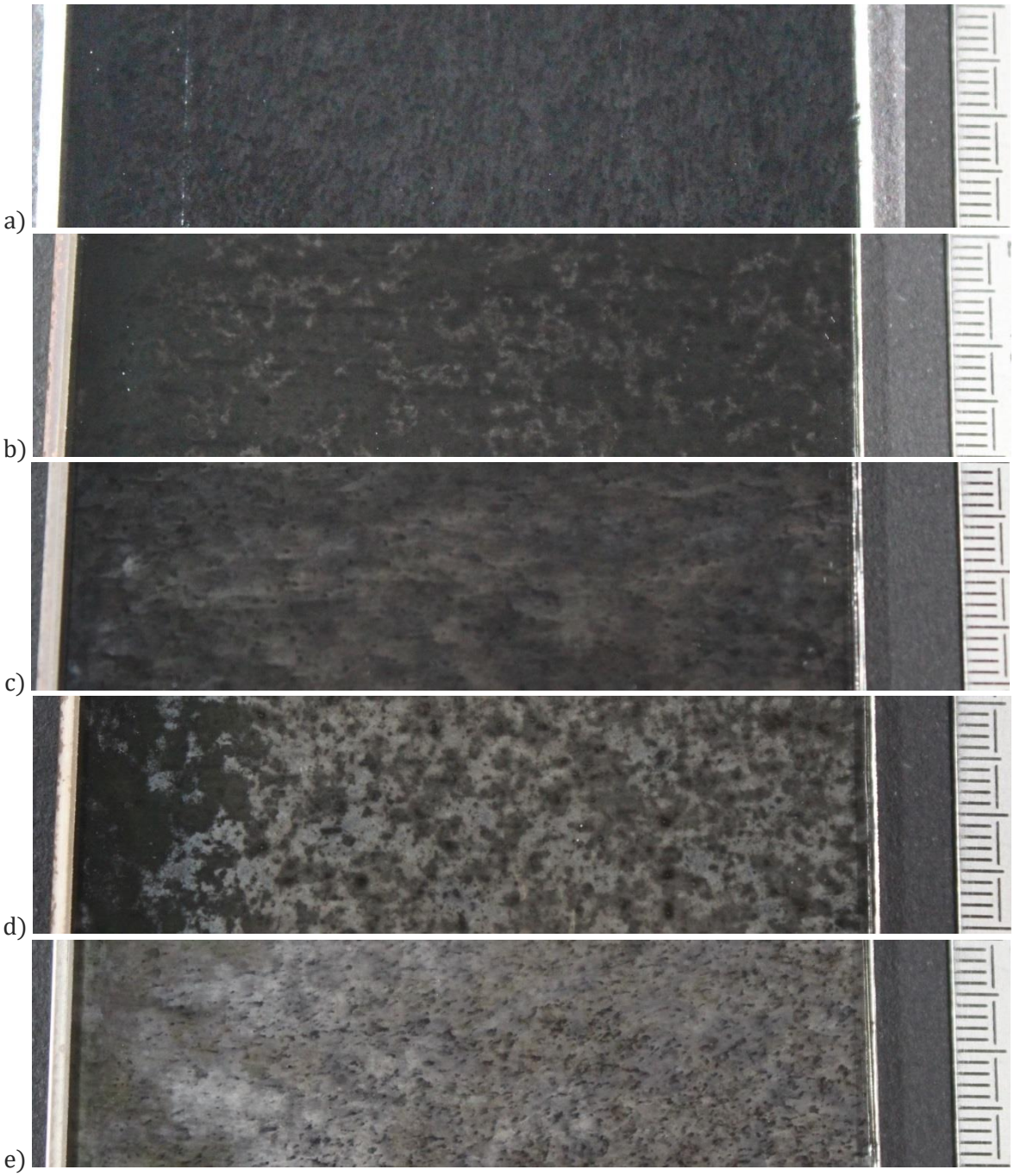


Figure IV-1 : Miroir A après a) 8000 h à 70°C ; b) 8120 h à 85°C ; c) 8120 h à 100°C ; d) 1000 h à 115°C ; e) 1000 h à 130°C.

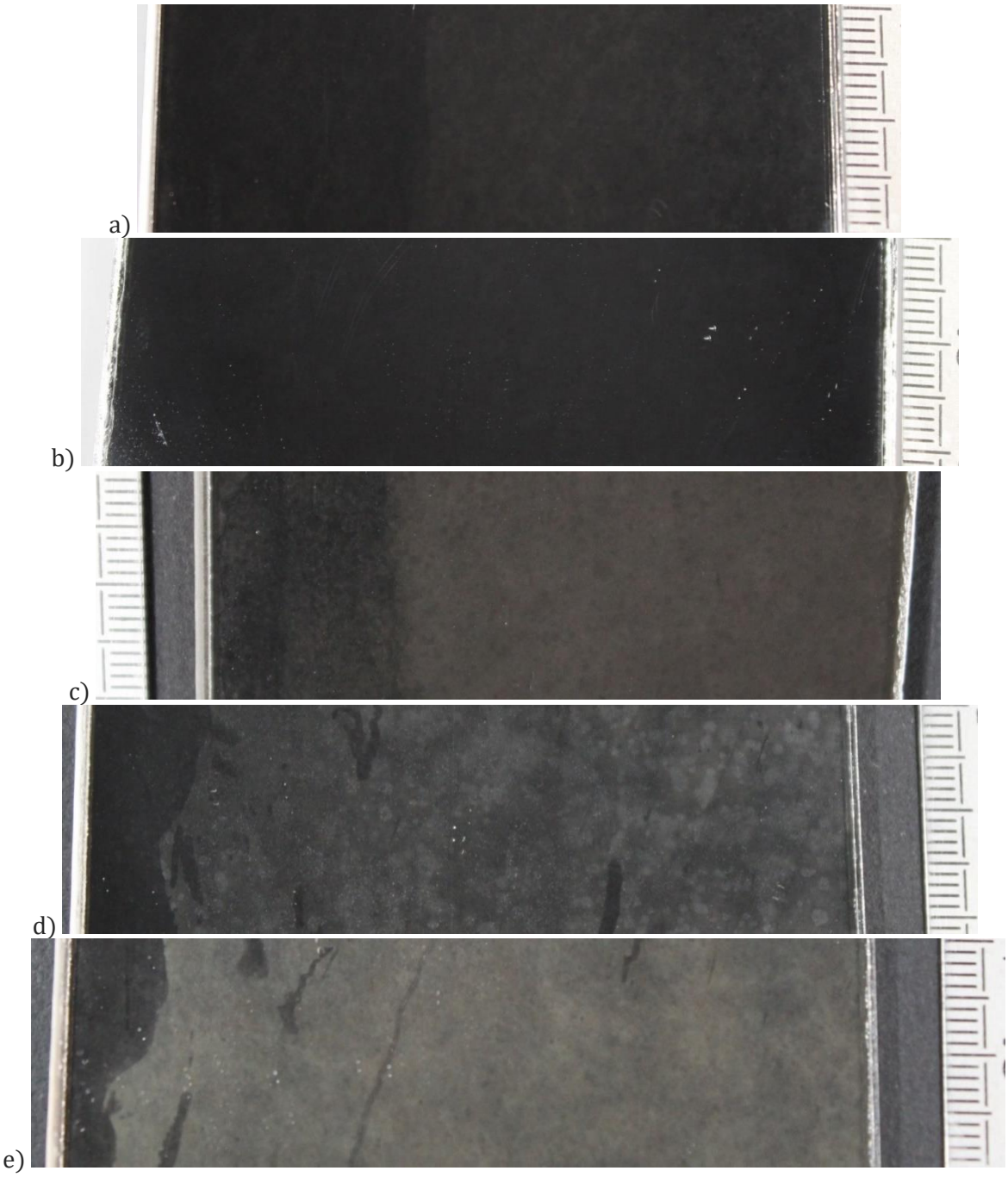


Figure IV-2 : Miroir C après a) 20820 h à 70°C ; b) 20820 h à 85°C ; c) 8000 h à 100°C ; d) 1000 h à 115°C ; e) 1000 h à 130°C.

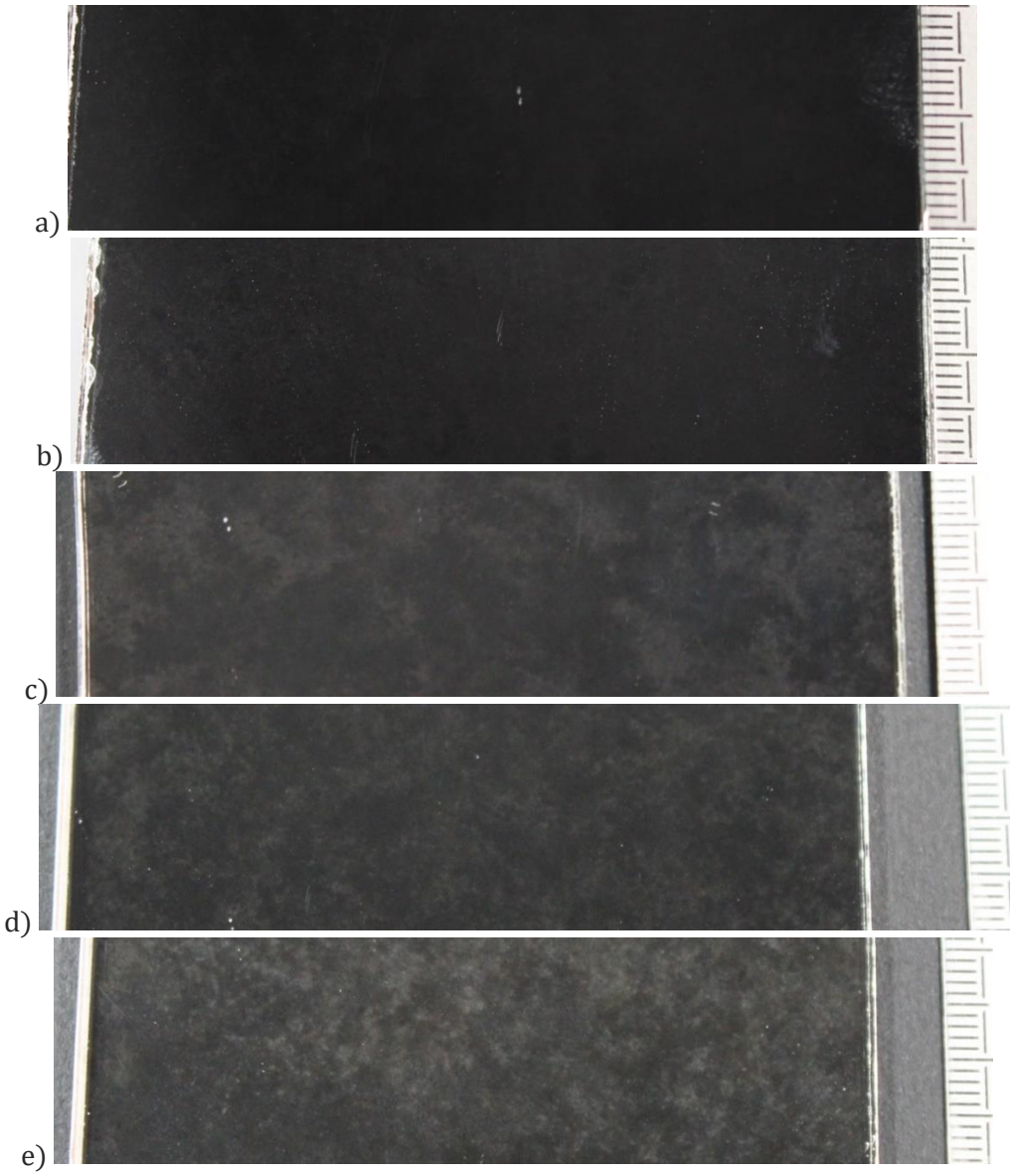


Figure IV-3 : Miroir D après a) 20820 h à 70°C ; b) 20820 h à 85°C ; c) 8000 h à 100°C ; d) 1000 h à 115°C ; e) 1000 h à 130°C.

Au cours des essais en température, un voile se forme sur l'argent des miroirs monolithiques épais A, C et D. Il n'est pas uniforme mais se manifeste plutôt sous la forme de petites taches blanches plus ou moins intenses et étendues. Plus la température est élevée et plus ce voile est marqué ; et ce même si les essais à 115°C et 130°C sont plus courts que les essais menés à plus basse température. D'ailleurs, celui du miroir C est léger pour les essais à 70°C et 85°C (Figure IV-2 a et b) bien que les temps de test soient très long, atteignant plus de 20 000 h. Le voile des miroirs A et C est beaucoup plus marqué pour l'essai à 130°C (Figure IV-1 e et Figure IV-2 e) et recouvre toute la surface de manière homogène, hormis le bord protégé et les défauts, tandis que des taches plus marquées apparaissent pour l'essai à 115°C (figures d).

Pour les miroirs A et C, le bord protégé se dégrade moins que le reste du miroir sur une zone clairement délimitée variant de quelques millimètres à quelques centimètres. Cette limite est globalement parallèle au bord, par contre elle prend une forme irrégulière pour le miroir C lors les essais à 115°C et 130°C. De plus, des motifs se

dessinent dans le voile, probablement à cause de défauts initiaux. Leur nombre et leur forme varient selon les échantillons, tout comme la limite par rapport au bord protégé. En revanche, le bord protégé du miroir D ne semble pas différent du reste de la surface.

Les photos des échantillons du miroir B au temps de test final pour chaque température sont montrées sur la Figure IV-4. Le bord protégé est à gauche et le bord découpé à droite sur toutes les images, sauf pour les images c) car les échantillons n'ont pas de bord protégé. Les photos ont été coupées pour ne montrer que 2 cm en hauteur des miroirs car la dégradation est similaire sur toute la hauteur, excepté pour les échantillons vieillis à 100°C, où deux échantillons différents sont montrés.

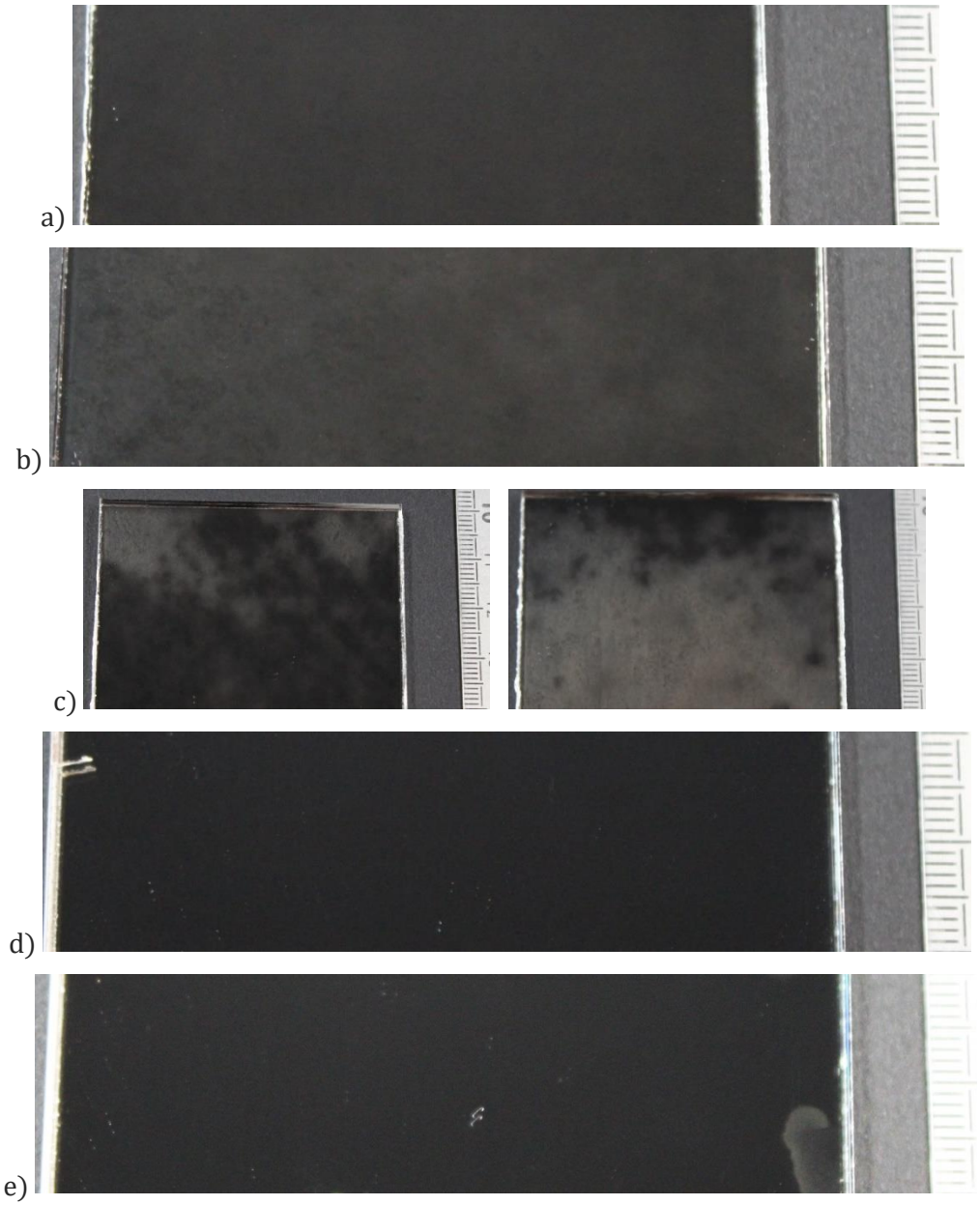


Figure IV-4 : Miroir B après a) 8000 h à 70°C ; b) 8120 h à 85°C ; c) 7900 h à 100°C avec 2 échantillons ; d) 1000 h à 115°C ; e) 1000 h à 130°C.

Comme pour les autres miroirs, l'argent du miroir B se voile au cours des essais à 70°C et 85°C de façon assez homogène sur toute la surface. Par contre pour les essais à 100°C, le voile est très inhomogène, à la fois sur un même échantillon et entre les échantillons : ainsi, des zones sont intactes alors que d'autres sont complètement blanchies, d'autre encore ont un voile léger. Les essais à 115°C et 130°C n'ont pas conduit à ce voile, toutefois des départs de corrosion sont visibles sur les bords de certains échantillons à 130°C.

Ces deux essais ont démarré après les trois autres, et avec un second lot d'échantillons car le premier était épuisé. Suite à ce résultat inattendu, nous avons analysé le système de peintures du second lot et nous avons observé qu'il était différent du premier lot : absence de la peinture intermédiaire bleue. Les échantillons provenant de ce lot ne sont donc pas comparables au premier puisque leur composition diffère.

Les photos des échantillons du miroir E au temps de test final pour chaque température sont montrées sur la Figure IV-5. Le bord protégé est à gauche et le bord découpé à droite sur toutes les images de la face avant, et inversement sur les images de la face arrière. Les bords hauts et bas sont aussi découpés. Le bandeau blanc masque la référence de l'échantillon pour conserver la confidentialité.

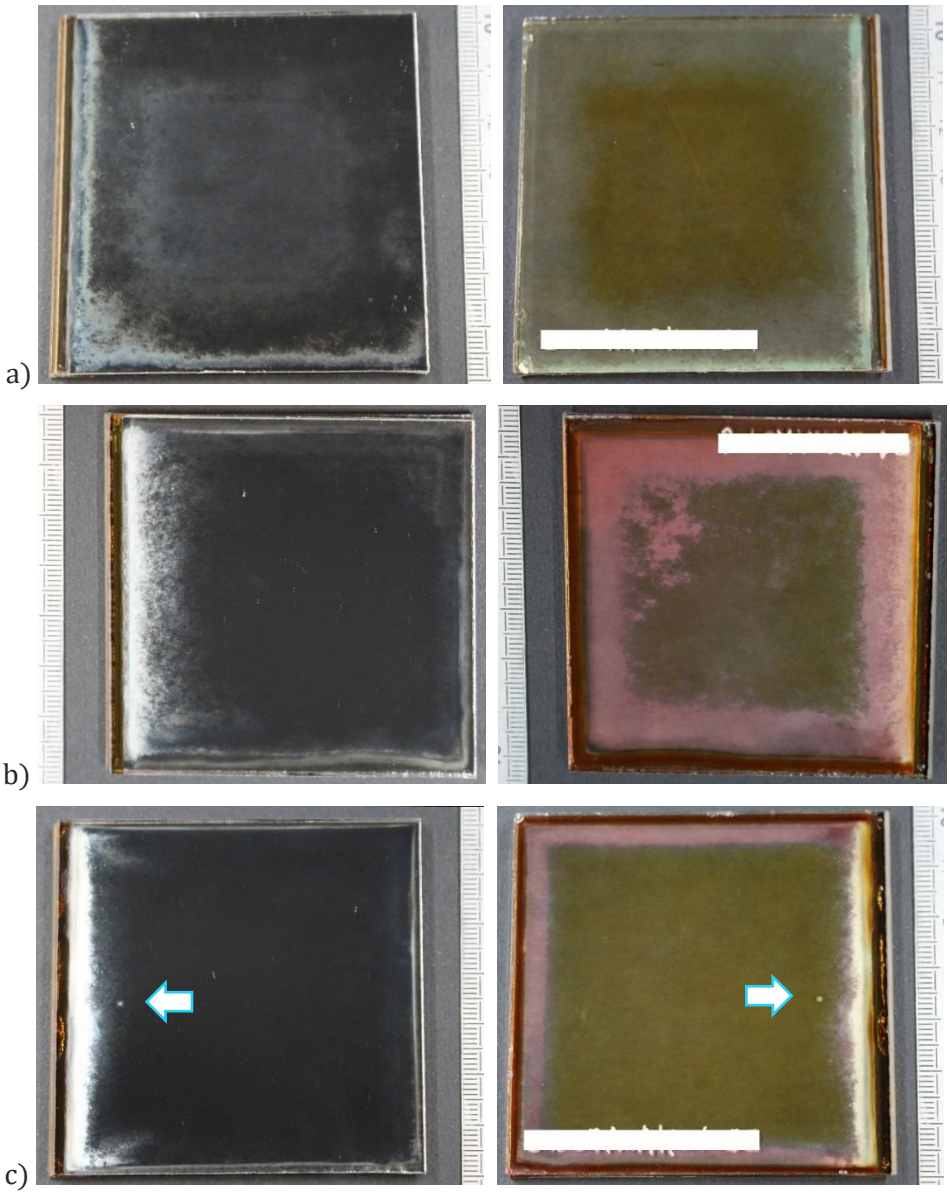


Figure IV-5 : Miroir E après a) 2300 h à 70°C ; b) 8120 h à 85°C ; c) 2300 h à 100°C, la flèche indique un point de corrosion visible sur les deux faces.

Le miroir E est très endommagé par les essais en température, notamment sur les bords. Il est intéressant de noter que les bords protégés sont plus dégradés que les bords découpés. De plus, le front de corrosion progresse vers le centre au fil du temps. Les bords de la face arrière se décolore simplement à 70°C sur la figure a), tandis qu'ils virent au rose à 85°C et 100°C, voir les figures b) et c).

Les motifs de dégradation de la face arrière s'observent en face avant ; par exemple sur l'échantillon vieilli à 100°C, un point de corrosion proche du bord protégé se distingue nettement au même endroit sur les deux faces, il est blanc sur les images et indiqué par une flèche.

Le miroir F ne présente pas de dégradations particulières visibles macroscopiquement ; par conséquent les photos ne sont pas montrées ici.

2.2. Réflectance spéculaire

La perte de réflectance spéculaire, calculée selon l'équation (36), au cours des essais en température est représentée sur la Figure IV-6. Le temps et donné en échelle logarithmique pour une meilleure lisibilité. L'échelle de l'axe des ordonnées (perte de réflectance) est la même sur tous les graphes pour faciliter les comparaisons.

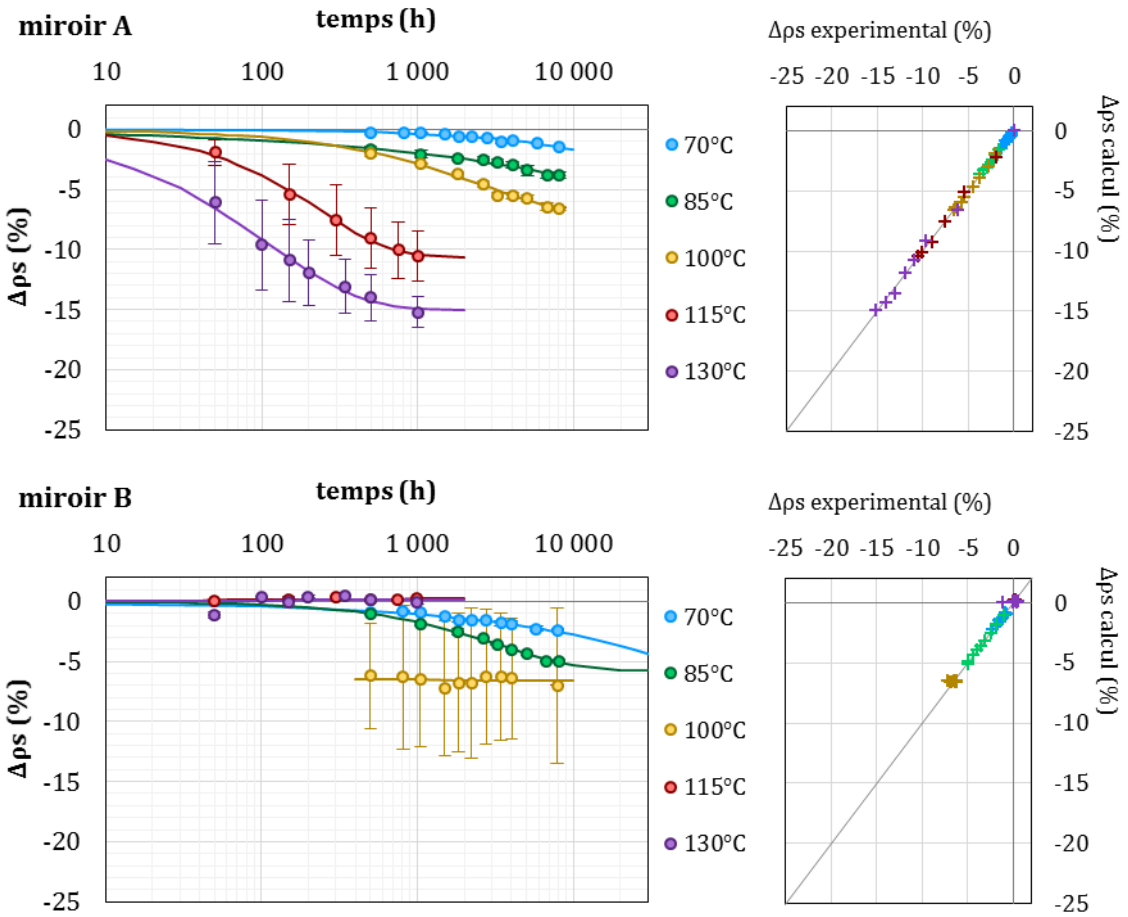


Figure IV-6 : Perte de réflectance des miroirs A à F au cours des essais en température (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).
Suite de la figure en page suivante.

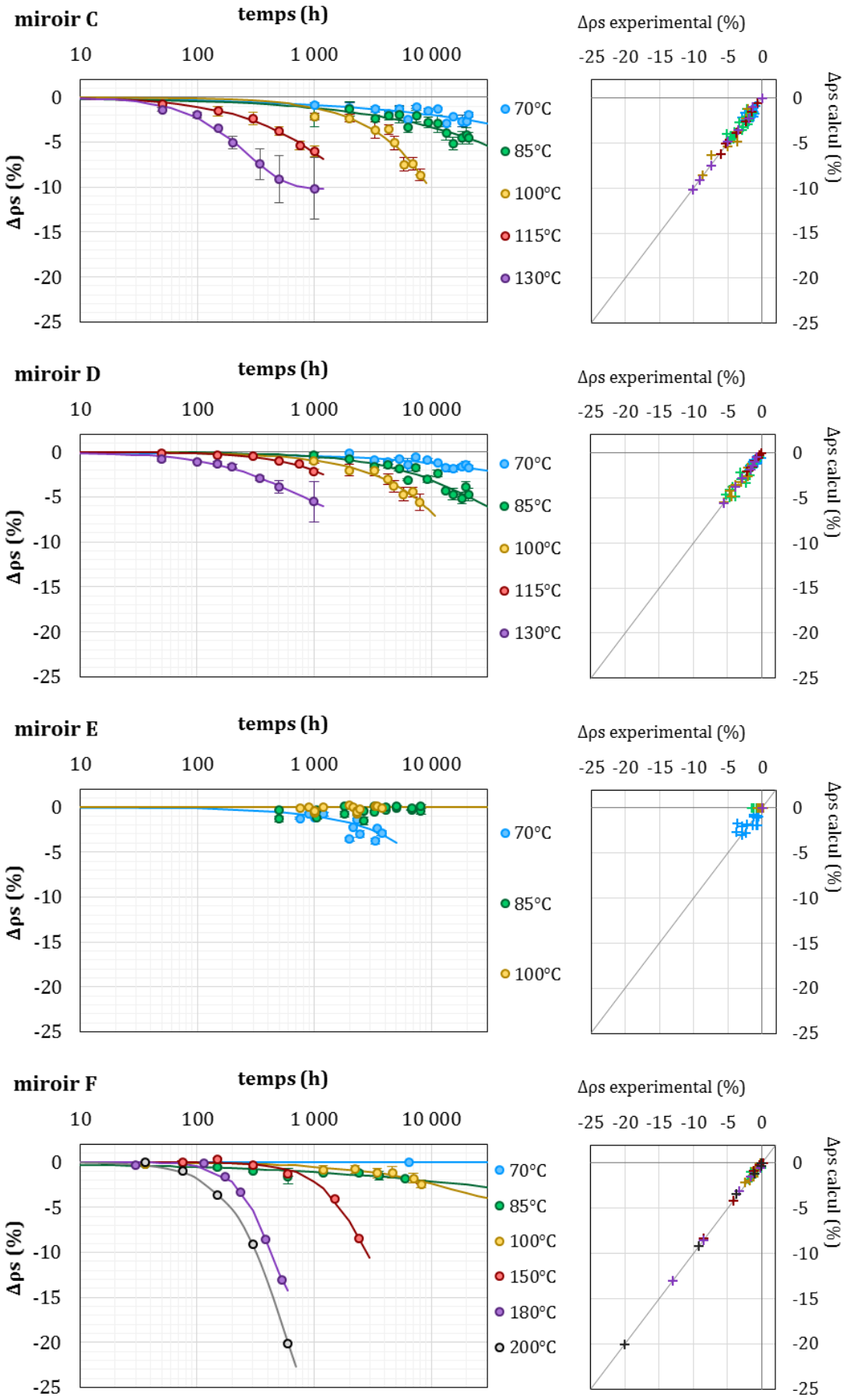


Figure IV-6 : Suite

La formation du voile sur l'argent, visible macroscopiquement, se traduit par une perte de réflectance spéculaire. Pour les miroirs A, C et D, la vitesse de dégradation augmente avec la température, tout comme l'intensité du voile. L'écart type sur les mesures est plus important pour les essais à haute température car la surface des échantillons n'est pas homogène.

La vitesse de dégradation du miroir F augmente également avec la température, bien que les pertes de réflectance à 85°C et 100°C soient globalement superposées du fait de la faible dégradation. Ce miroir a été vieilli aux températures de 150, 180 et 200°C avant le début des essais incluant les autres miroirs. Les enceintes Venticell ont ensuite été réglées pour effectuer les essais à 70, 85 et 100°C ; c'est pourquoi les autres miroirs n'ont pas été vieillis à ces températures. Le miroir F n'a pas été vieilli à 115°C et 130°C, considérant sa cinétique de dégradation assez lente et les résultats déjà existants. D'autre part, la perte de réflectance aux températures de 150, 180 et 200°C a été calculée à partir des mesures ARTA à 8°, car le réflectomètre portable D&S n'avait pas encore été acquis par le laboratoire.

Le miroir E se dégrade sur les bords uniquement dans les essais à 85°C et 100°C, la réflectance mesurée au centre est donc stable ; tandis que le voile visible au centre à 70°C se traduit aussi par une légère perte de réflectance.

Enfin, le miroir B a également le même type de comportement avec les mesures de réflectance que sur les photos : les essais à 70°C et à 85°C montrent une perte de réflectance liée à ce voile, tandis que les essais à 115°C et 130°C n'ont pas dégradé les échantillons. Les deux échantillons exposés à 100°C ont un comportement très différent et l'écart type sur les mesures est important du fait du voile très inhomogène.

2.3. Colorimétrie

Les peintures externes blanches des miroirs monolithiques épais n'ont pas subi de changement significatif visible macroscopiquement. Néanmoins les mesures de colorimétrie suivant le référentiel CIE Lab montrent que les essais en température entrainent une perte de brillance G, présentée sur la Figure IV-7, et un jaunissement, traduit par l'augmentation du paramètre b, et présenté sur la Figure IV-8.

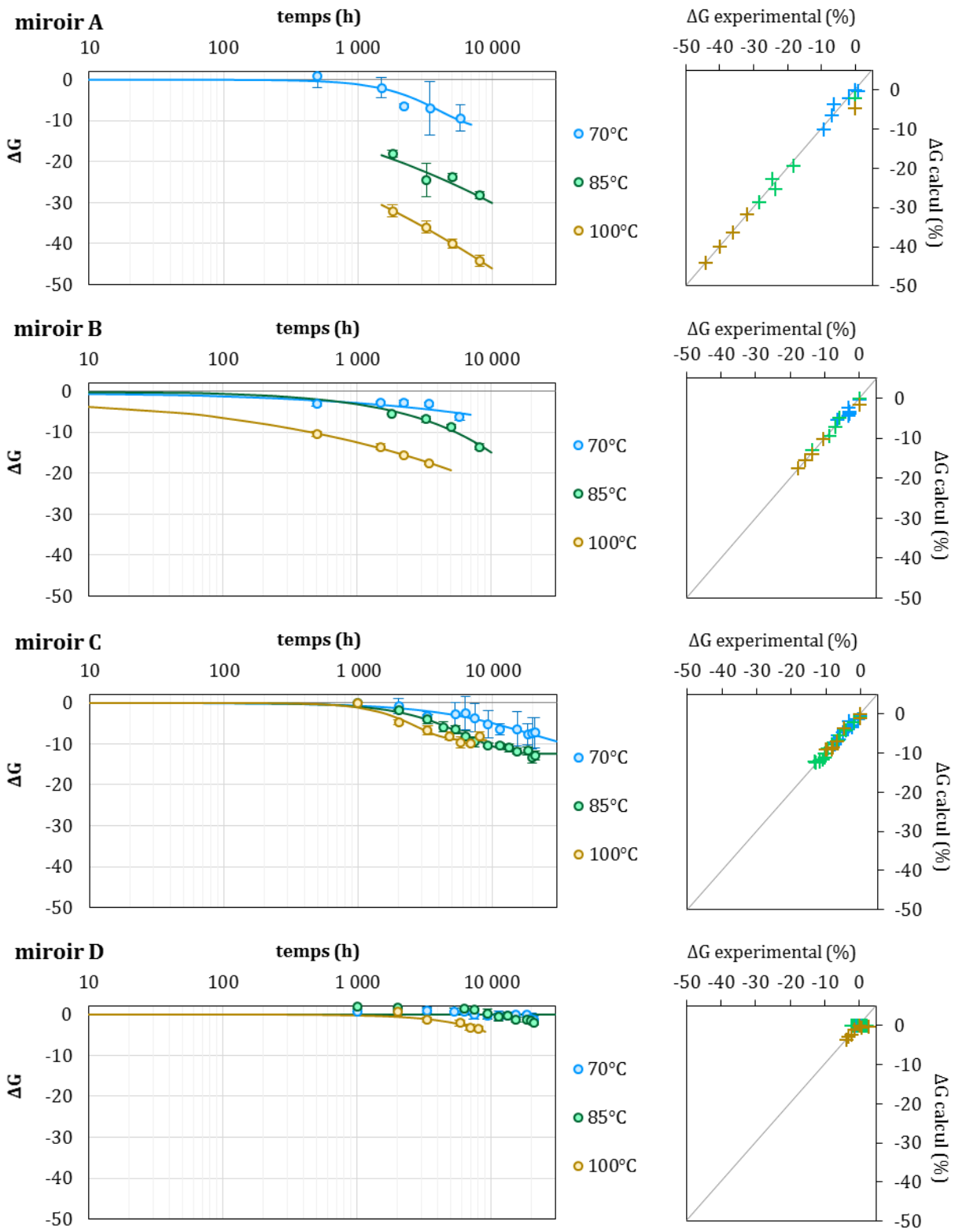


Figure IV-7 : Perte de brillance des miroirs A à D au cours des essais en température (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

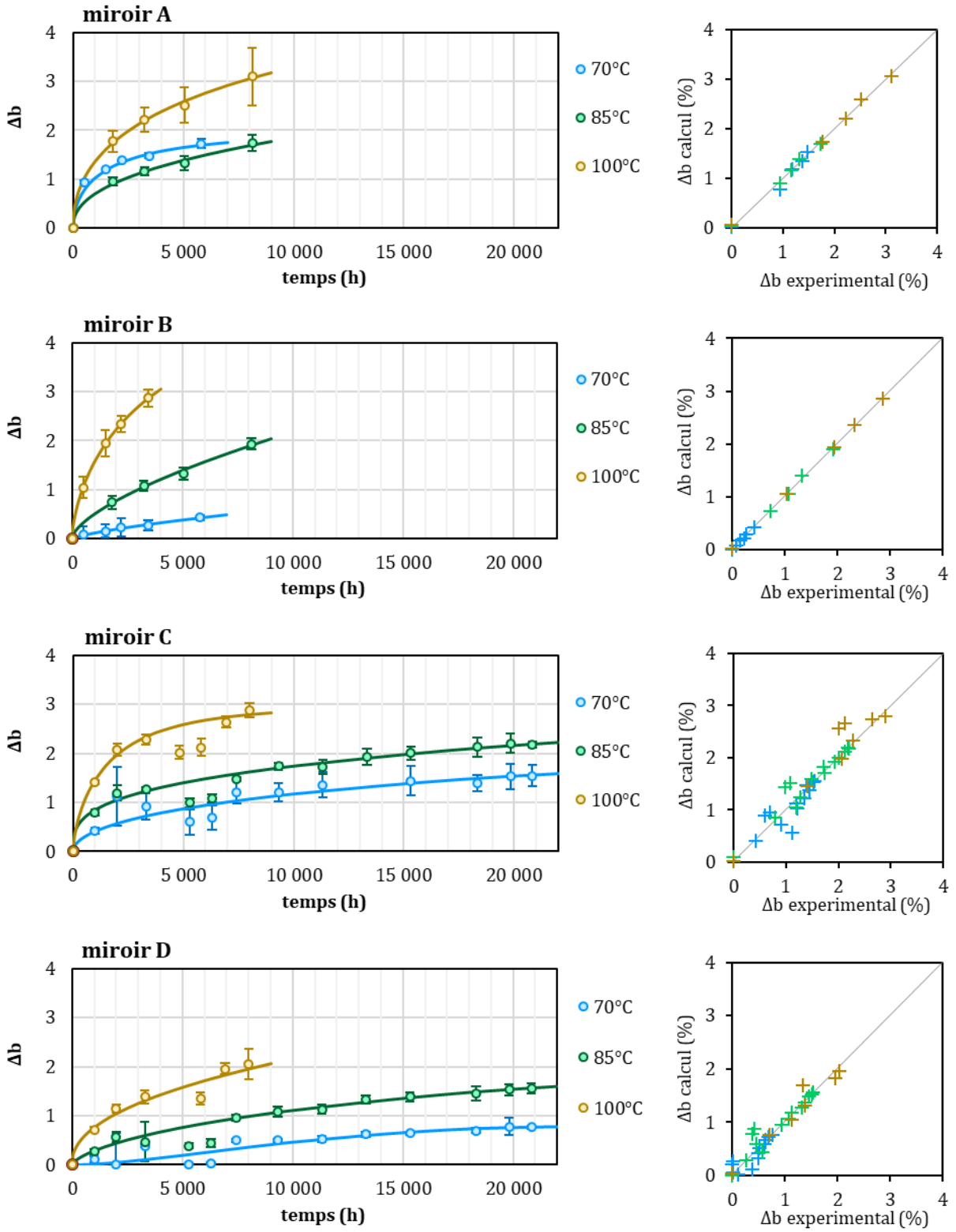


Figure IV-8 : Jaunissement des miroirs A à D au cours des essais en température (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

Les variations de ces paramètres sont de plus en plus importantes avec la température, mais leur amplitude varie selon les échantillons. Ces changements indiquent une modification de la structure ou de la composition chimique des peintures.

2.4. FTIR-ATR

Les miroirs A et B ont été suivis en FTIR-ATR au cours du vieillissement à 70°C, 85°C et 100°C ; pour ne pas alourdir ce chapitre, les spectres sont donnés en Annexe V.1 page 242.

Les peintures sont assez peu dégradées par la température, bien que certaines bandes attribuées aux liants (voir le chapitre III) varient. Notamment, les bandes correspondant aux vibrations des liaisons de valence des C-H ($3000 \geq \nu \geq 2800$ cm^{-1}) et C=O ($\nu = 1725$ cm^{-1}) du miroir A diminuent, tandis que de nouvelles se forment pour le miroir B. Néanmoins, les liants ne sont pas suffisamment dégradés pour entraîner une perte de charges.

D'autre part, les évolutions des spectres ont les mêmes allures quelle que soit la température de test mais avec une vitesse qui augmente avec la température. Ceci permet de confirmer que même s'il n'est pas clairement identifié, le même mécanisme de dégradation intervient dans ces trois essais, et l'augmentation de la température provoque bien une simple accélération de ce mécanisme. Cette accélération est plutôt faible car les cinétiques tracées sur la Figure IV-28 et Figure IV-29 respectivement pour les miroirs A et B sont proches, en particulier celles à 70°C et 85°C. La vitesse de formation des groupements fonctionnels caractérisés par des liaisons C=O du miroir B est même égale dans les trois essais.

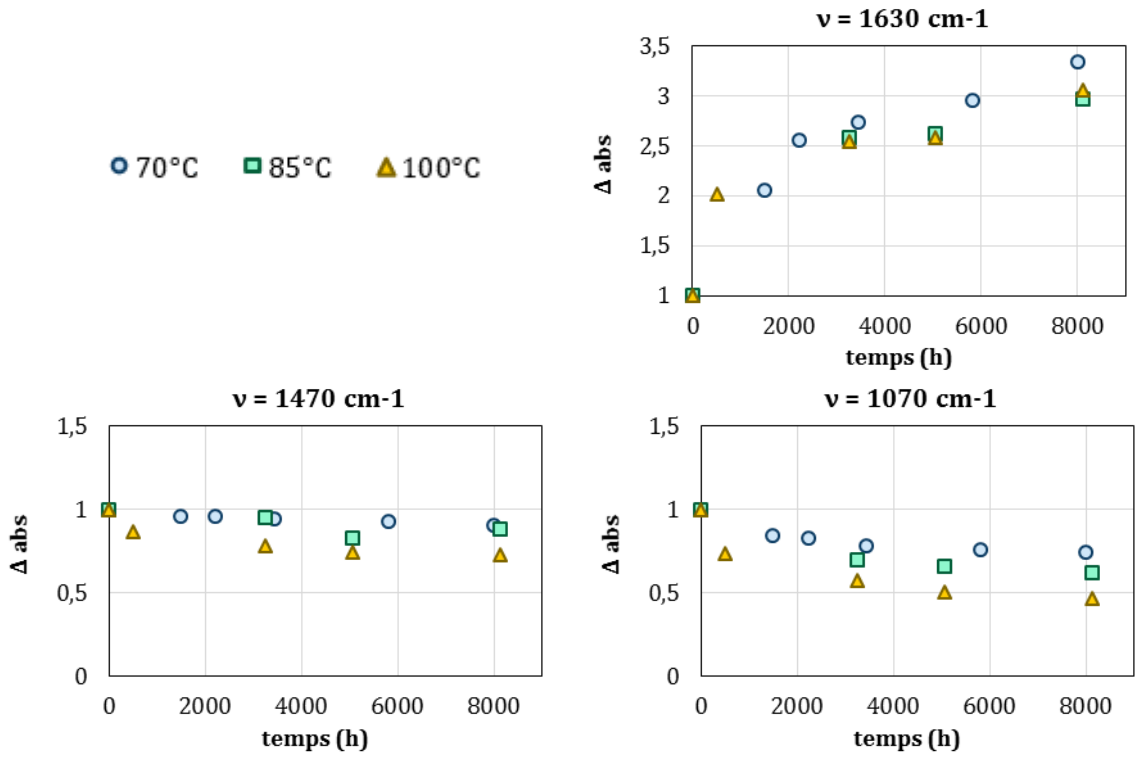


Figure IV-9 : Cinétiques d'évolution de l'absorbance des bandes du miroir A lors de l'exposition à 70°C, 85°C et 100°C.

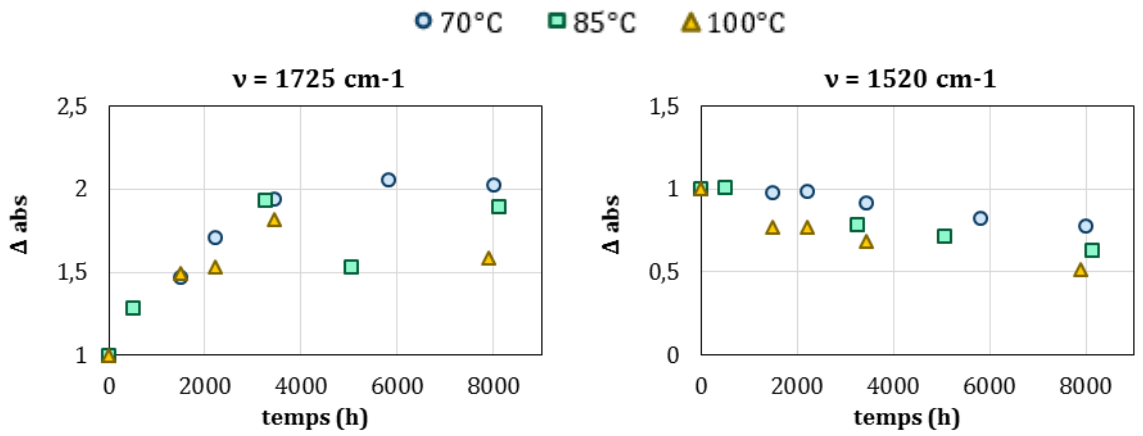


Figure IV-10 : Cinétique d'évolution de l'absorbance des bandes les plus dégradés du miroir B lors de l'exposition à 70°C, 85°C et 100°C.

2.5. Synthèse

Quatre miroirs monolithiques épais, un miroir monolithique fin et un miroir laminé ont été vieillis à des températures entre 70°C et 200°C. Quatre de ces miroirs se sont suffisamment dégradés à au moins trois températures pour permettre le calcul de l'énergie d'activation au chapitre suivant, et donc d'associer une loi d'Arrhenius à ces dégradations.

La perte de réflectance est due à l'apparition d'un voile sur l'argent, qui est de plus en plus intense avec la température d'essai. La température dégrade également la peinture des miroirs monolithiques, ce qui se traduit par une perte de brillance et un jaunissement dans la plupart des cas. Les analyses en FTIR-ATR ont montré la création et la rupture de plusieurs liaisons appartenant aux liants polymères. Toutefois, la structure de la peinture n'est pas suffisamment dégradée pour entrainer une perte de charges, puisque les bandes correspondantes sont stables tout au long du vieillissement.

Le miroir laminé se dégrade en priorité par les bords et sa réflectance spéculaire au centre reste stable sur la durée des essais menés. Il faudrait davantage de temps de vieillissement pour observer éventuellement une perte de réflectance.

Le miroir monolithique B montre une dégradation analogue aux autres lors des essais à 70°C et 85°C, toutefois l'essai à 100°C a conduit à une perte brutale de réflectance suivie d'un palier, et de plus avec une grande disparité à la fois entre les deux échantillons testés et sur la surface de ces échantillons. Il est possible que cette température soit trop agressive pour ce modèle de miroir. Les essais à 115°C et 130°C ont démarré avec un second lot du miroir B, qui ne présente pas le même comportement que le premier. Une analyse succincte, faite à postériori pour essayer de comprendre cette disparité dans les résultats, a révélé que ce lot d'échantillons ne possédait pas la peinture intermédiaire bleue, par conséquent ces échantillons ne sont pas comparables aux précédents. Ils ne présentent d'ailleurs pas de perte de réflectance malgré la température de test plus élevée, ce qui confirme que leur comportement est différent. L'analyse de la composition de ce second lot n'a pas été menée dans le cadre de cette étude, les six échantillons utilisés pour les essais à 115°C et 130°C étant les seuls à provenir de ce lot dans ce travail. Ce problème a mis en avant la difficulté d'obtenir de grandes quantités d'échantillons homogènes représentatifs d'une production en constante évolution ; et

par conséquent l'importance d'analyser au préalable un échantillon de référence de chaque lot reçu.

Comme la température est élevée dans les essais suivants, en particulier les essais en irradiance et en chaleur humide, mais moins pour le brouillard salin, ces essais servent de base pour dissocier l'effet des deux facteurs de stress en présence. Les résultats seront donc comparés au fur et à mesure à ceux présentés ci-dessous afin d'essayer de déterminer l'impact de l'irradiance et de l'humidité en elles-mêmes.

3. Irradiance

3.1. Observation macroscopique

Les photos du miroir A lors de l'exposition en face avant sont montrées sur la Figure IV-11 et celles lors de l'exposition en face arrière sur la Figure IV-12. Elles ont été coupées pour ne montrer que deux centimètres en hauteur afin de mettre en valeur le voile. Le bord protégé est à gauche sur toutes les photos et le bord découpé à droite.

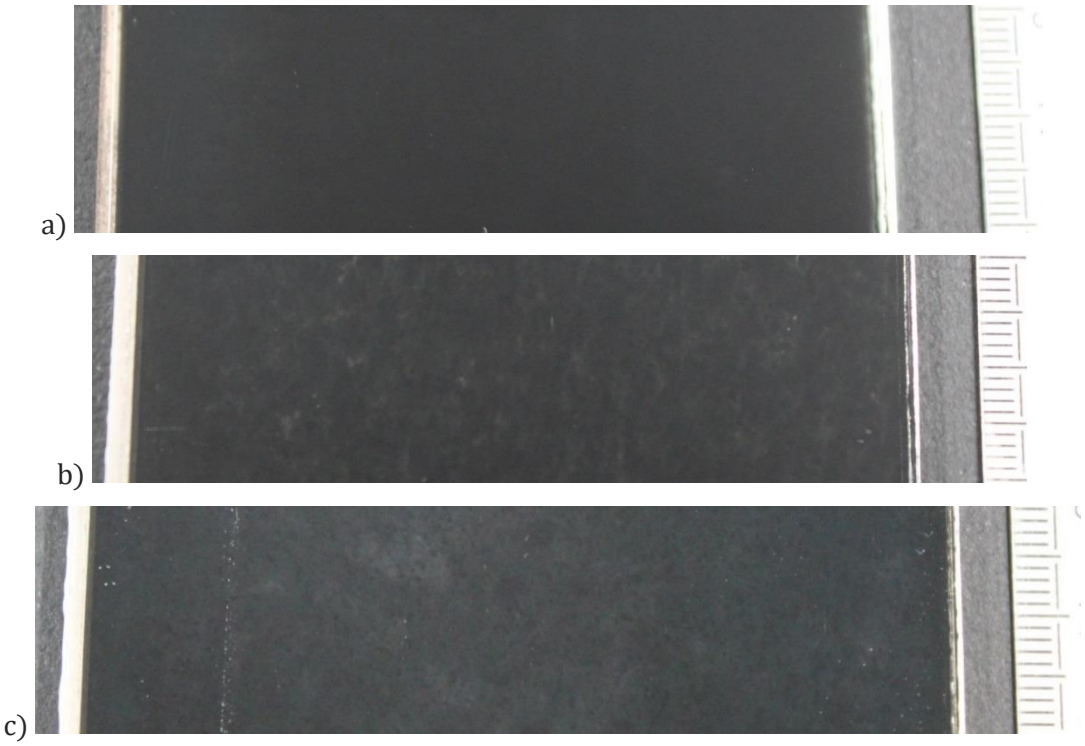


Figure IV-11 : Miroir A avec la face avant exposée après a) 4000 h en Sepap ; b) 3500 h en Suntest ; c) 2303 h en UV5X.

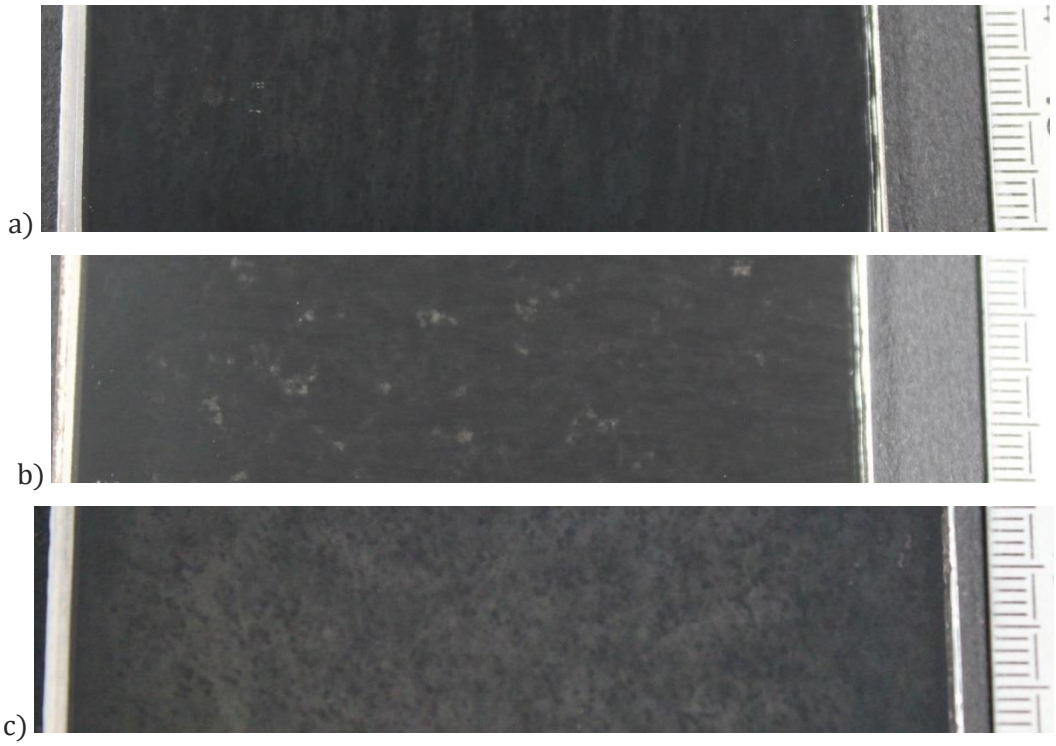


Figure IV-12 : Miroir A avec la face arrière exposée après a) 3500 h en Sepap ; b) 2100 h en Suntest ; c) 2058 h en UV5X.

Le miroir A s'est voilé au cours des essais en irradiance. Le voile est bien visible pour les essais en face avant en Suntest et en UV5X, mais plus léger en Sepap. Le voile est plus intense pour les essais en face arrière, bien que les temps d'exposition soient un peu plus courts. Ce voile est semblable à celui observé lors des essais en température seule, toutefois la différence d'une part entre les deux modes d'exposition et d'autre part entre les irradiances tendent à indiquer que celle-ci joue également un rôle dans sa formation.

Les photos du miroir B sont montrées sur la Figure IV-13 pour l'exposition en face avant et sur la Figure IV-14 pour l'exposition en face arrière et sont présentées de la même manière que pour le miroir A.

Le miroir B s'est voilé au cours des essais en irradiance, comme le miroir A, en revanche le voile est similaire pour tous les essais. De plus, il est identique au voile formé à 85°C ; la température est donc probablement seule responsable de sa formation ou prédominante.

Les miroirs C et D n'ont pas été vieillis dans ces essais parce que les échantillons n'étaient pas disponibles au moment du démarrage.

Les photos du miroir E lors de l'exposition en face avant sont montrées sur la Figure IV-15 et sur la Figure IV-16 lors de l'exposition en face arrière. Les bords protégés sont à droite sur les photos de la face avant et à gauche sur celle de la face arrière. Là aussi, un bandeau blanc a été ajouté pour masquer les références des échantillons et garder la confidentialité.

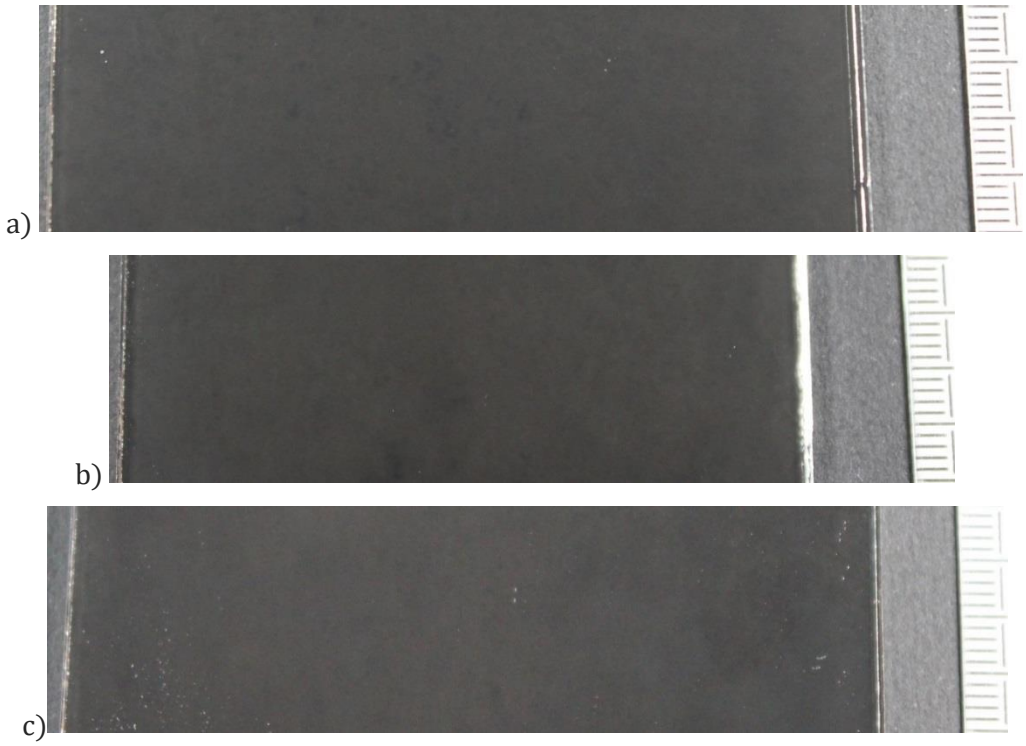


Figure IV-13 : Miroir B avec la face avant exposée après a) 4000 h en Sepap ; b) 3500 h en Suntest ; c) 2303 h en UV5X.

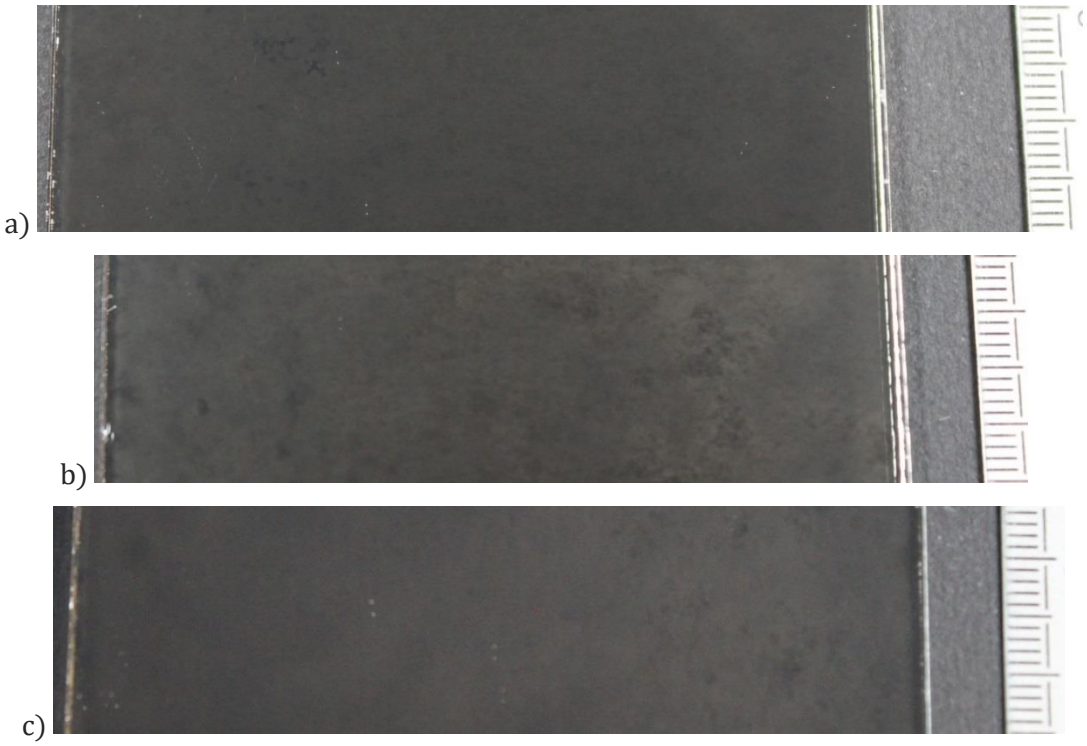


Figure IV-14 : Miroir B avec la face arrière exposée après a) 3500 h en Sepap ; b) 2100 h en Suntest ; c) 2058 h en UV5X.

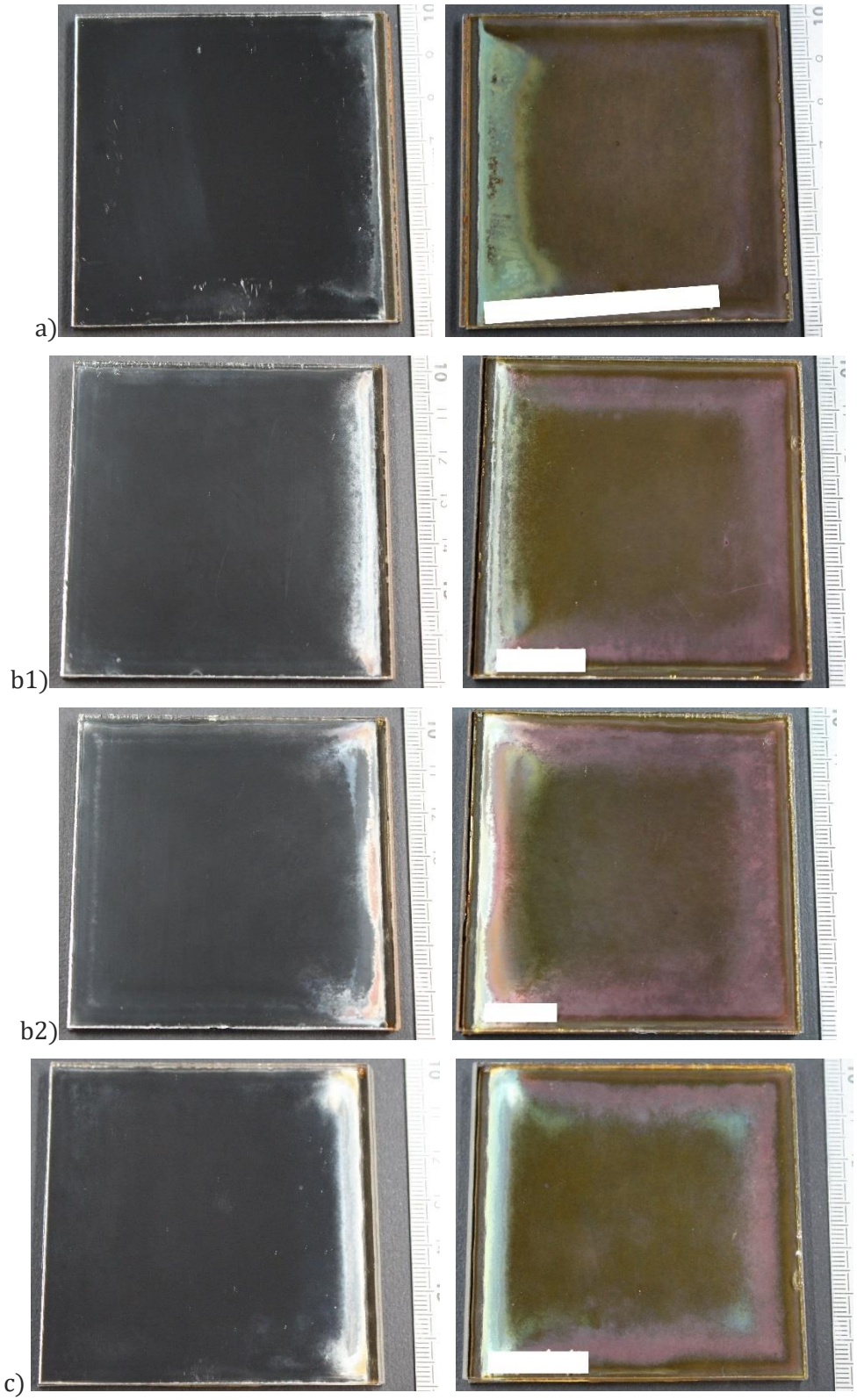


Figure IV-15 : Faces avant et arrière du miroir E avec la face avant exposée après a) 5000 h en Sepap ; b1) et b2) 3500 h en Suntest (deux échantillons) ; c) 2303 h en UV5X.

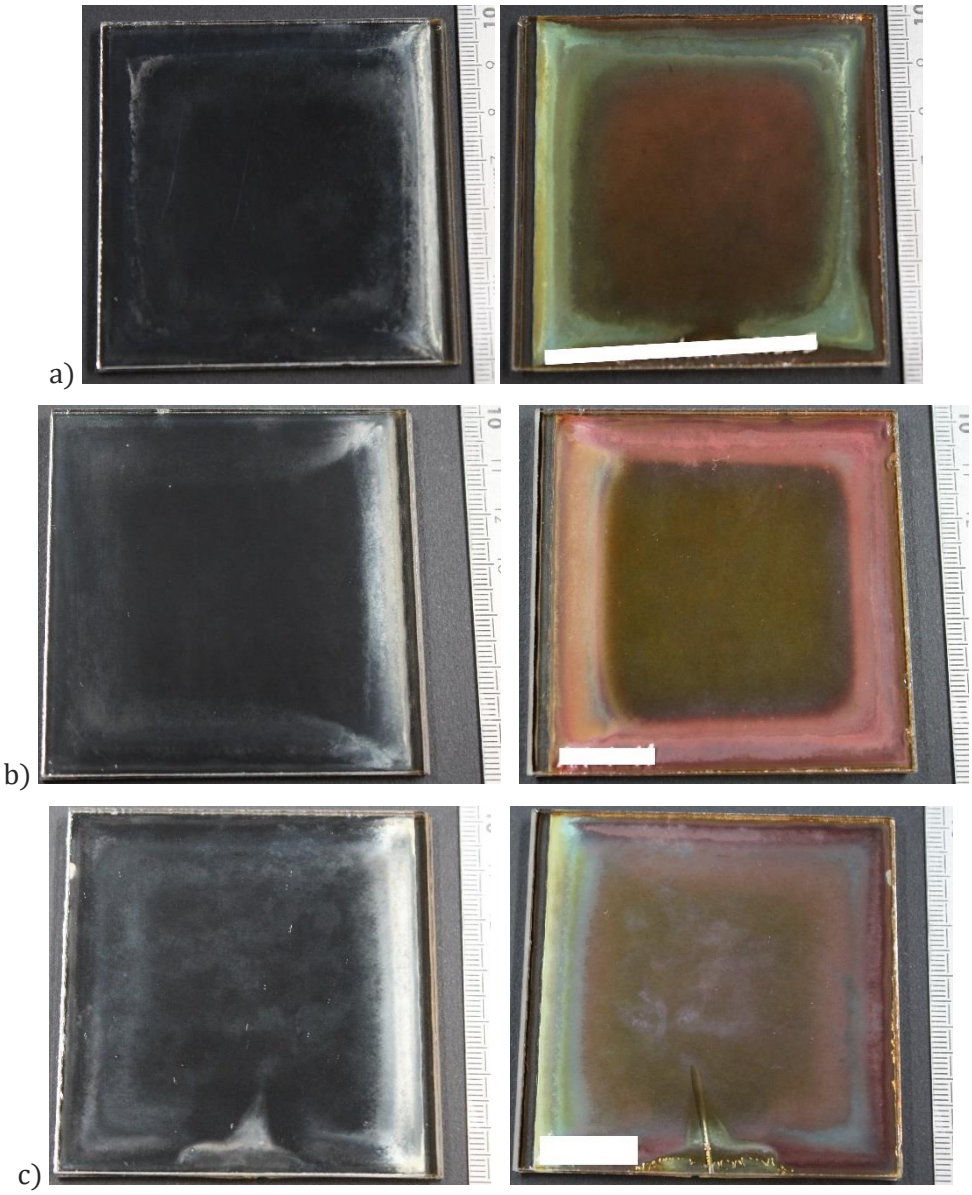


Figure IV-16 : Faces avant et arrière du miroir E avec la face arrière exposée après a) 5000 h en Sepap ; b) 2100 h en Suntest ; c) 2058 h en UV5X.

Le miroir E présente des dégradations importantes au niveau des bords, en particulier au niveau du bord protégé. Les dégradations sont similaires pour toutes les expositions en face avant, bien que l'apparition du cuivre sur les bords découpés soit moins marquée en Sepap (Figure IV-15 a) tandis que sa corrosion au bord protégé s'étend sur une zone plus importante, sans doute à cause du temps d'essai supérieur. L'un des échantillons en Suntest, sur l'image b2) de la Figure IV-15, a été tellement corrodé au niveau du bord protégé que le cuivre devient visible même sur la face avant. Ce n'est toutefois pas le cas pour l'autre, sur l'image b1), qui présente une dégradation plus similaire à celle observée en UV5X et en température.

Les dégradations sont beaucoup plus marquées lors des expositions en face arrière. Le cuivre a été oxydé sur les quatre bords en Sepap et en UV5X, contrairement aux essais Suntest dont l'irradiance est plus faible, et aux essais en température. Nous pouvons donc en déduire que l'oxydation du cuivre est plus importante en présence d'UV qu'avec la

température seule. Nous pouvons noter sur la Figure IV-16 c) que le verre à l'arrière d'un échantillon a été fissuré par le système de fixation en UV5X, et cette fissure a conduit à une corrosion de l'argent en face avant également. La surface complète est voilée, et le cuivre est corrodé sur les bords et vire au vert.

Les photos du miroir F sont montrées sur la Figure IV-17 pour l'exposition en face avant et sur la Figure IV-18 pour l'exposition en face arrière. Elles ont été coupées pour ne montrer que deux centimètres en hauteur. Tous les bords sont découpés.

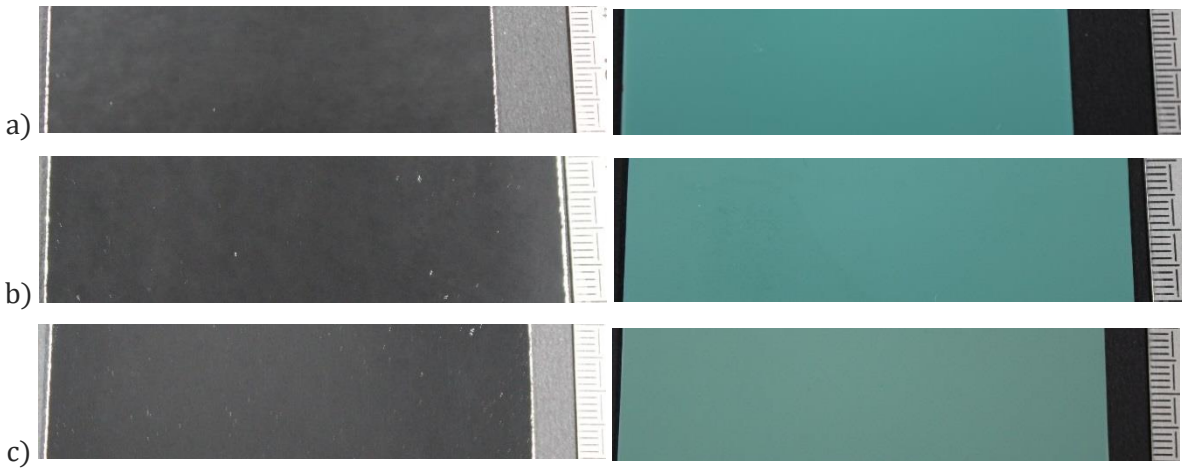


Figure IV-17 : Faces avant et arrière du miroir F avec la face avant exposée après a) 4000 h en Sepap ; b) 3500 h en Suntest ; c) 2303 h en UV5X.

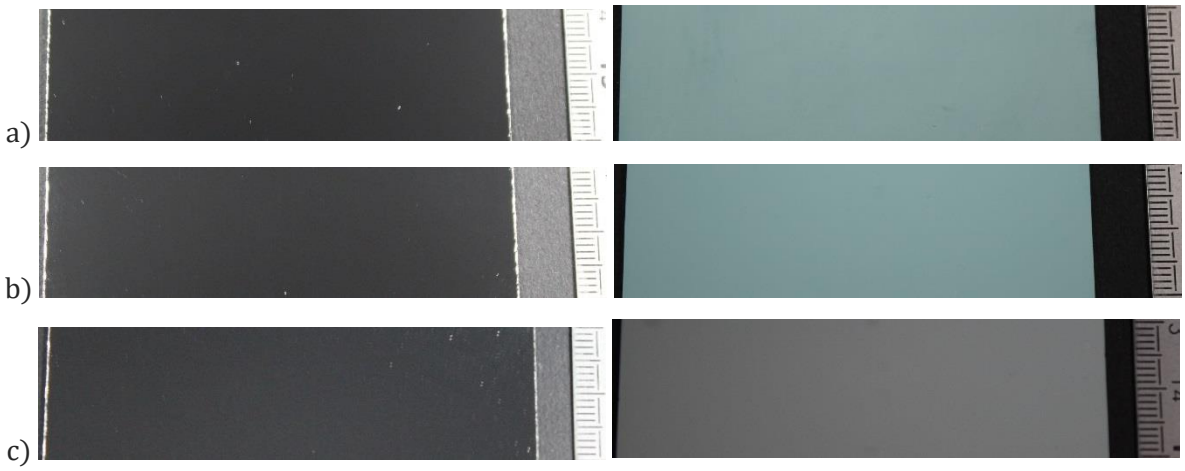


Figure IV-18 : Faces avant et arrière du miroir F avec la face arrière exposée après a) 3500 h en Sepap ; b) 2100 h en Suntest ; c) 2058 h en UV5X.

Un léger voile se forme sur l'argent du miroir F lors des expositions en face avant. Ce voile n'est pas visible sur les expositions en face arrière, ni lors des expositions en température, ce qui montre qu'il est dû à l'irradiance directe de l'argent.

La peinture verte se décolore notablement lors de l'exposition en face arrière ; notamment en UV5X, elle devient presque blanche. Cette décoloration a été quantifiée par colorimétrie (voir le paragraphe 3.3). Cette décoloration est également visible lors des essais en face avant en UV5X, mais dans une moindre mesure.

3.2. Réflectance spéculaire

Le miroir E ne perd pas significativement de réflectance au centre au cours des essais, comme le montre la Figure IV-19, car le voile est sur les bords uniquement ; à l'exception des essais face arrière en UV5X et Suntest où la réflectance diminue légèrement au départ avant de se stabiliser. Certains points de mesures des essais en face avant ont un écart type important car les échantillons ne sont pas toujours homogènes.

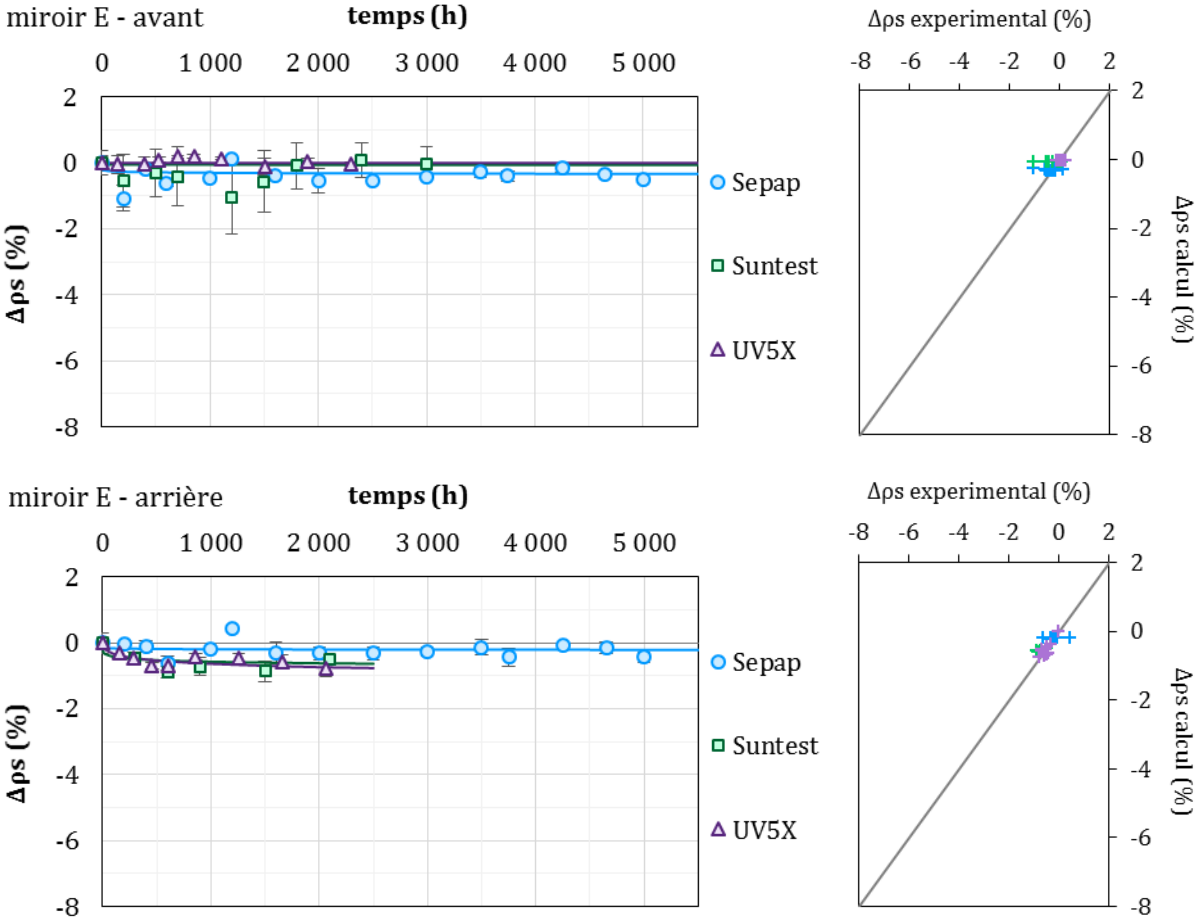


Figure IV-19 : Perte de réflectance du miroir E au cours des essais en irradiance (gauche), avec l'exposition de la face avant ou de la face arrière, et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

Le miroir F a commencé à se dégrader en Sepap lors de l'exposition face avant, et il est possible que la perte de réflectance ait également débuté dans les deux autres enceintes mais elle est trop faible pour pouvoir l'affirmer. La réflectance est stable lors de l'exposition en face arrière. Ce miroir ne semble donc pas très sensible à l'irradiance.

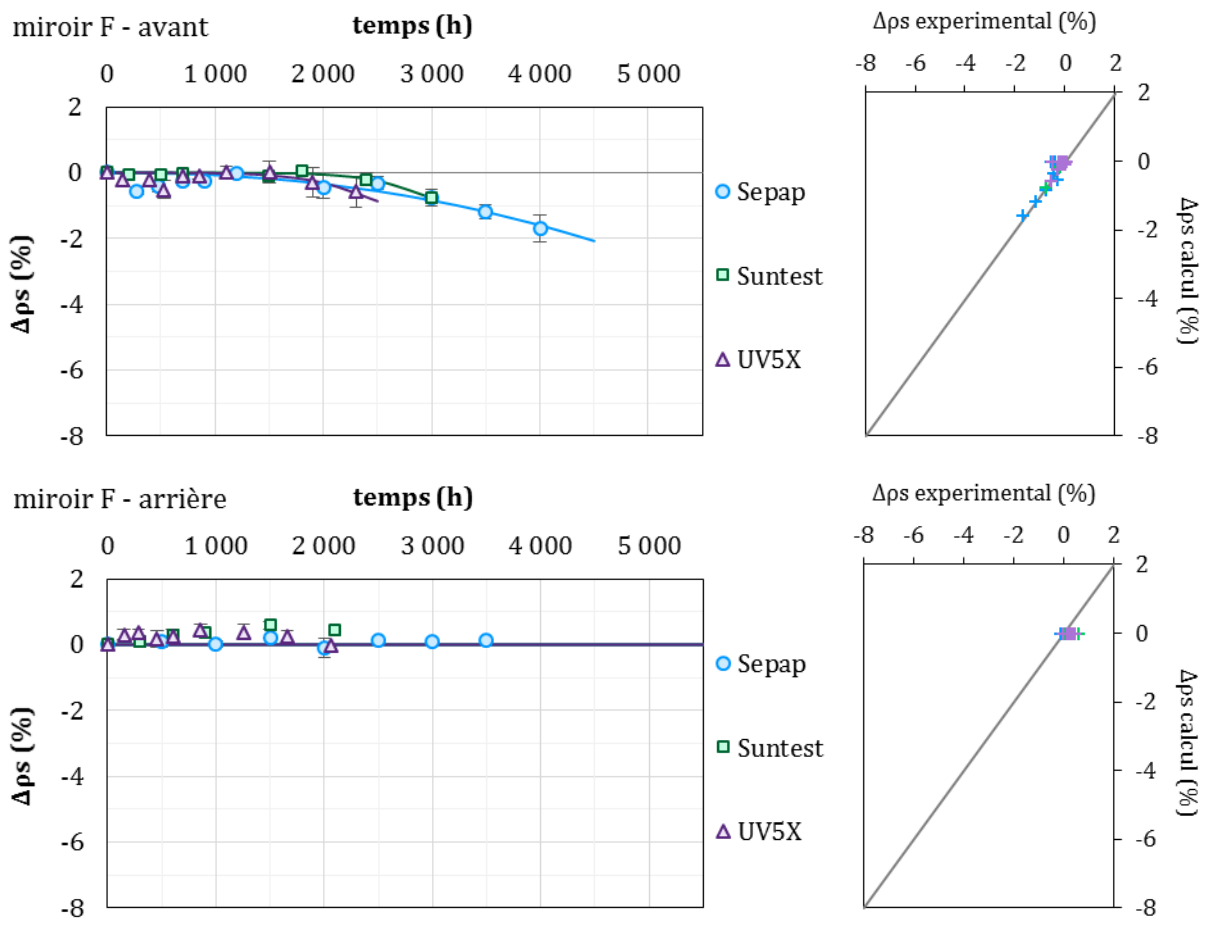


Figure IV-20 : Perte de réflectance du miroir F au cours des essais en irradiance (gauche), avec l'exposition de la face avant ou de la face arrière, et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

Le voile sur l'argent visible macroscopiquement sur les miroirs A et B se traduit par une perte de réflectance spéculaire. Les courbes de la perte de réflectance spéculaire en fonction du temps sont données sur les Figure IV-21 et Figure IV-22 respectivement.

Le miroir A n'est pas dégradé en Sepap lorsque la face avant est exposée, malgré 4000 h d'essai. La dégradation en Suntest et en UV5X atteint environ 1 % de perte, elle est donc mineure considérant les fortes irradiances utilisées. Les pertes de réflectances sont un peu plus rapides en exposant la face arrière : elles atteignent entre 1 et 2 % avec des temps d'essais un peu plus courts, ce qui reste faible.

Dans les deux cas d'exposition, des essais plus longs sont nécessaires pour obtenir l'allure complète de la dégradation des miroirs. Nous pouvons néanmoins déjà remarquer que la dégradation est plus rapide en UV5X puis en Suntest puis en Sepap dans les deux cas d'exposition, ce qui n'est pas cohérent avec l'ordre de l'intensité des irradiances utilisées. Comme décrit au chapitre III, les irradiances de ces enceintes sont respectivement de 205, 65 et 90 W/m² dans la plage des UV (280 à 400 nm). Le vieillissement en Sepap devrait donc être plus rapide que celui en Suntest, en considérant que les autres paramètres sont égaux par ailleurs.

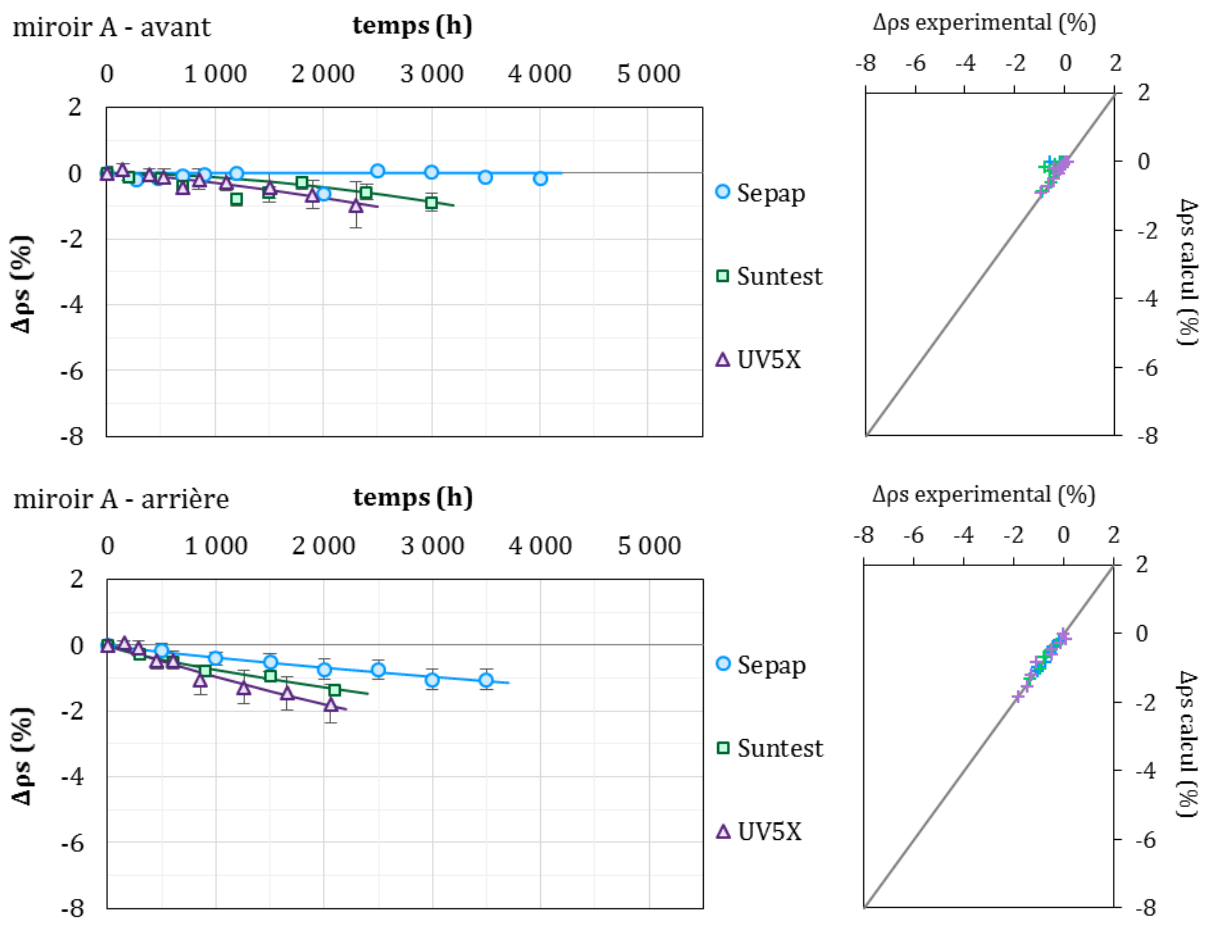


Figure IV-21 : Perte de réflectance du miroir A au cours des essais en irradiance (gauche), avec l'exposition de la face avant ou de la face arrière, et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

La dégradation du miroir B est plus importante que celle du miroir A, elle atteint autour de 5 % en Suntest et en UV5X. Le miroir B présente une grande dispersion en UV5X car les deux échantillons exposés ne vieillissent pas de la même manière. La perte de réflectance est beaucoup plus faible en Sepap malgré le temps d'exposition plus long : seulement 3 % en face avant et 2 % en face arrière. De plus, la dégradation est plus rapide pour l'exposition en face arrière pour l'UV5X, mais la dégradation est plus lente en Sepap, tandis qu'elle n'a pas la même allure pour les deux faces en Suntest. Ainsi l'exposition en face arrière dégrade la réflectance de façon quasiment linéaire, tandis que celle en face avant suit une tendance de Weibull. L'exposition en face arrière ne conduit donc pas nécessairement à une dégradation plus rapide, contrairement au miroir A. Cependant, le phénomène d'inversion des courbes du vieillissement en Suntest et en Sepap constaté pour le miroir A se produit également pour le miroir B.

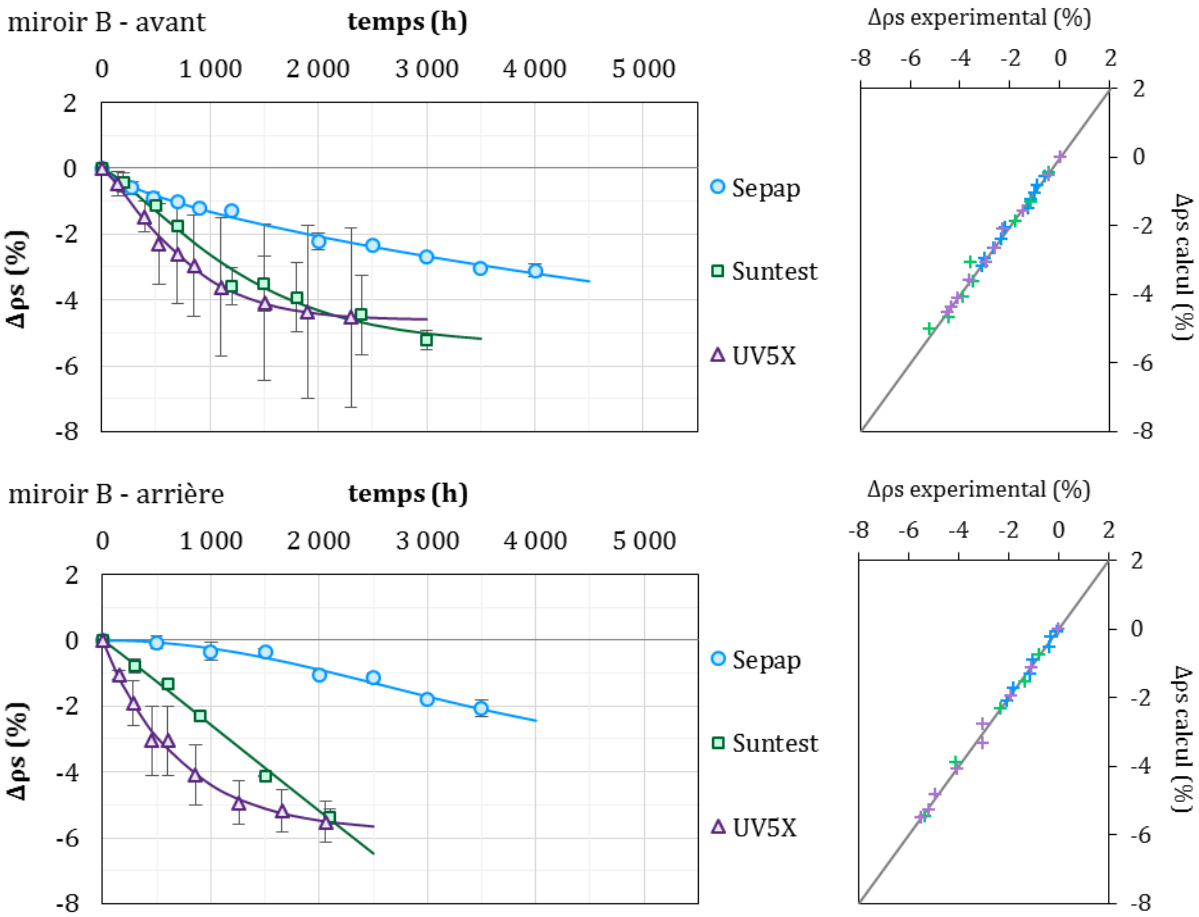


Figure IV-22 : Perte de réflectance du miroir B au cours des essais en irradiance (gauche), avec l'exposition de la face avant ou de la face arrière, et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

Ces essais avaient pour objectif de comparer des vieillissements avec différentes irradiances afin d'évaluer si une accélération était observée en augmentant simplement l'irradiance, tout en vérifiant que la dégradation restait représentative des irradiances plus faibles. Les résultats montrent donc que les vieillissements dans ces trois enceintes réglées avec les mêmes consignes, hormis l'irradiance, ne peuvent pas être comparés directement.

Une première hypothèse pour expliquer l'inversion des courbes de vieillissement en Sepap (I_{UV} = 90 W.m^{-1}) et en Suntest (I_{UV} = 65 W.m^{-1}) est que la température des échantillons n'était pas la même dans toutes les enceintes, ceci étant imputable aux modes de régulation différents entre la Sepap et les deux autres enceintes. En effet, la Suntest et l'UV5X régule la température sur l'air extrait de la chambre, tandis que la température dans la Sepap est régulée à partir d'une sonde de température en contact avec l'un des échantillons (voir le chapitre III). Afin de vérifier l'hypothèse sur la température des échantillons, nous avons effectué des mesures après les campagnes d'essais en plaçant des thermocouples sur la peinture d'échantillons témoins d'un miroir monolithique épais exposés en Suntest et en UV5X, un en face avant et l'autre en face arrière. Cette expérience n'a pas pu être menée en Sepap car elle ne possède pas de passage prévu pour des câbles additionnels et le carrousel tournant rend une telle installation compliquée. Comme la sonde régule directement la température de la

chambre sur celle de l'un des échantillons exposés, nous avons fait confiance à cette méthode et supposé que la température des échantillons se trouvait bien autour de 70°C. Au final, les miroirs étaient plus chauds que la température de consigne dans les deux enceintes, les résultats sont donnés dans le Tableau IV-1. De plus, l'exposition en face arrière chauffe davantage les miroirs que celle en face avant, ce qui est cohérant car l'argent est plus réfléchissant que la peinture et donc il absorbe moins le rayonnement lumineux.

Tableau IV-1 : Température des miroirs monolithiques en enceintes d'irradiance pour une régulation des enceintes à 70°C.

Exposition :	**Suntest avant**	**Suntest arrière**	**UV5X avant**	**UV5X arrière**
T miroir	79°C	82°C	83°C	87°C

En conclusion, l'hypothèse émise sur la température a pu être vérifiée à postériori. Cette différence de températures entre les enceintes explique en partie les variations de pertes de réflectance observées qui n'étaient pas cohérentes si la température des échantillons avait été de 70°C pour tous les essais.

Un deuxième point à mettre en avant réside dans le fait que comparer les essais en termes d'irradiance suppose que l'allure du spectre n'intervient pas dans la dégradation, puisque les lampes de la Sepap possèdent un spectre de raies (larges) et non un spectre continu comme les deux autres enceintes. Il est en effet connu dans le domaine des polymères que les longueurs d'ondes utilisées ont un impact sur la dégradation, car des chromophores différents peuvent être excités, conduisant alors à des mécanismes réactionnels différents. Dans le cas des vieillissements accélérés visant à reproduire les vieillissements extérieurs, il est donc important de s'assurer que les sources lumineuses n'émettent pas de radiations en-dessous de 280 nm, ce qui est le cas des trois enceintes utilisées. Il est également connu qu'en phase condensé, les processus de relaxation vibrationnelle sont très rapides, et que les réactions photochimiques sont par voie de conséquence issues du niveau vibrationnel de plus faible énergie, ce qui « gomme » l'effet que pourrait avoir un spectre de raies par rapport à un spectre continu. L'allure des spectres a donc été écartée des hypothèses expliquant les pertes de réflectances obtenues.

Les résultats de vieillissement en irradiance sont aussi souvent représentés en termes de dose reçue dans la littérature. Cette représentation permet de s'affranchir de l'irradiance utilisée en considérant que la loi de la réciprocité est respectée (voir le chapitre II sur les modèles des facteurs de stress), et donc théoriquement de superposer des courbes de dégradation. La perte de réflectance spéculaire a par conséquent été représentée en fonction de la dose UV reçue sur les Figure IV-23 et Figure IV-24 pour les miroirs A et B. Si l'irradiance était la seule différence entre les trois essais, les trois courbes de pertes de réflectance devraient se superposer, ce qui n'est pas le cas ici, excepté peut-être pour le vieillissement du miroir en Sepap et UV5X face arrière. Nous pouvons noter qu'avec cette représentation, la cinétique la plus rapide est celle du vieillissement en Suntest, alors que l'enceinte où les miroirs sont les plus chauds est l'UV5X. De prime abord, cela peut sembler surprenant mais ce phénomène est dû

certainement au fait que cette représentation s'affranchit totalement du temps passé dans l'enceinte ; or, l'effet de la température sur la perte de réflectance est dépendant de ce temps. Puisque la Suntest a l'irradiance la plus faible, sa courbe de perte de réflectance est la plus compressée avec la dose en abscisses, alors que celle en UV5X est la plus dilatée. Pour une même dose, le temps passé dans ces deux enceintes est radicalement différent est donc l'effet de la température empêche la superposition des courbes.

Une seconde explication possible est que la loi de la réciprocité n'est pas respectée, et donc que cette représentation ne soit pas valide. Éventuellement, si c'est la loi de Schwarzschild qui est suivie, une dose UV effective pourrait être calculée avec le coefficient p (ce concept est détaillé au paragraphe 2.2.3 du chapitre V).

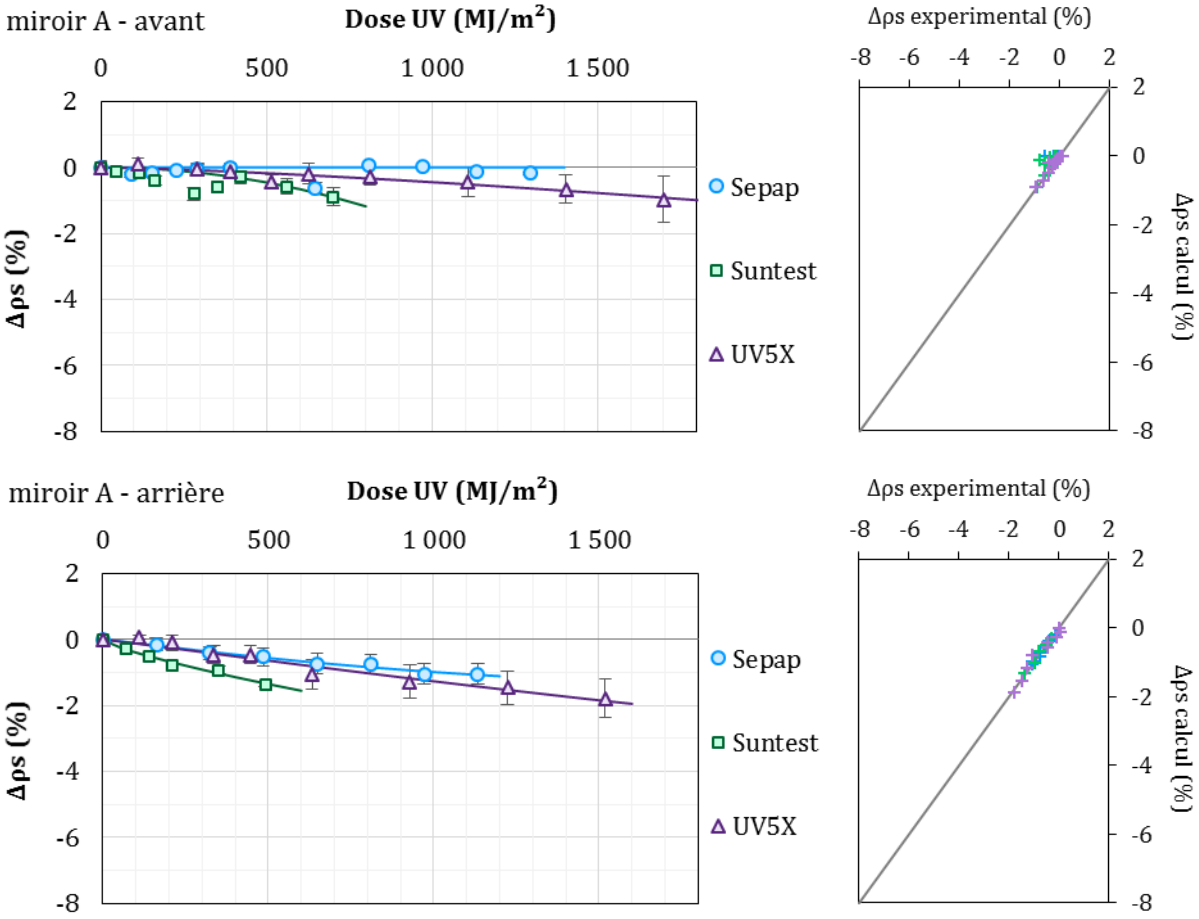


Figure IV-23 : Perte de réflectance du miroir A en fonction de la dose UV reçue au cours des essais en irradiance (gauche), avec l'exposition de la face avant ou de la face arrière, et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

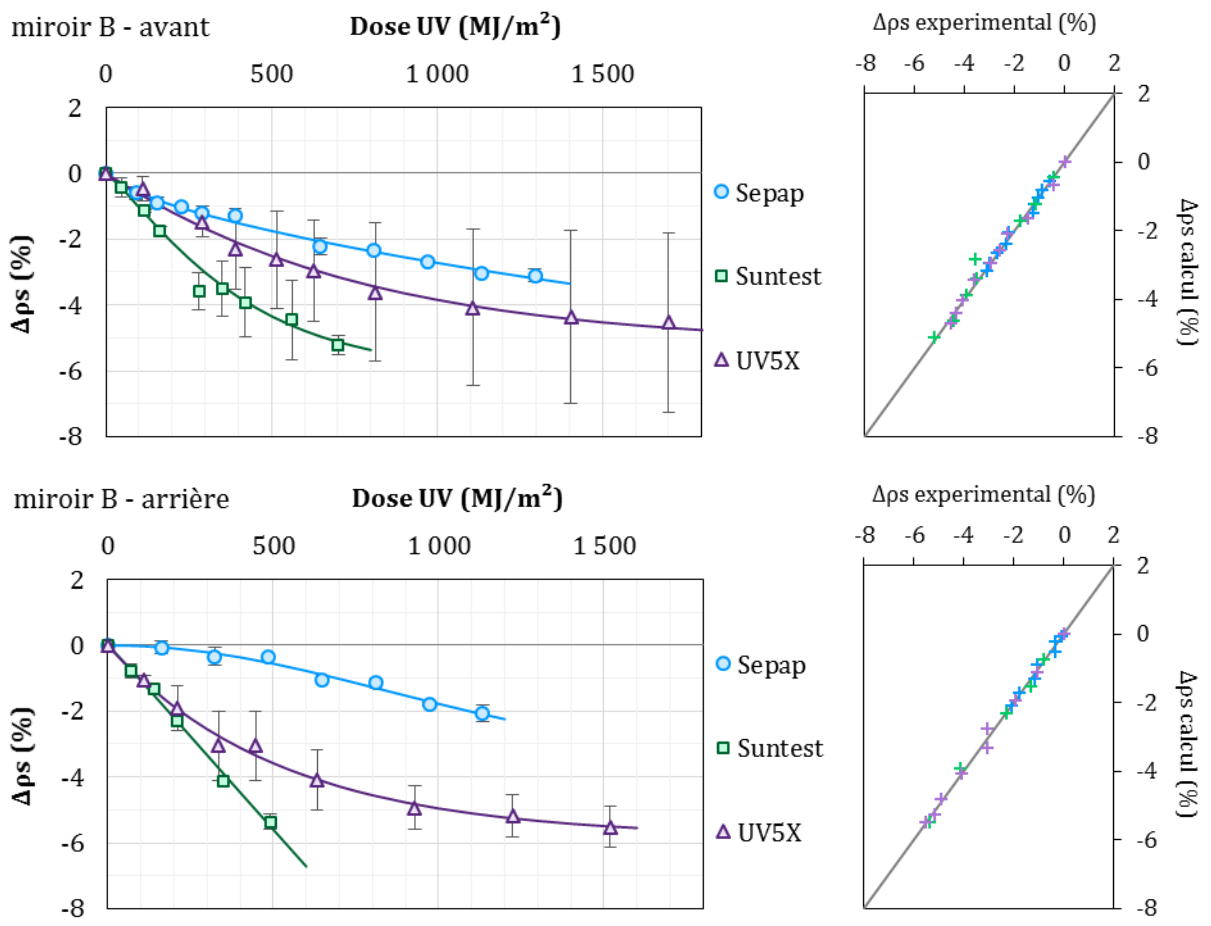


Figure IV-24 : Perte de réflectance du miroir B en fonction de la dose UV reçue au cours des essais en irradiance (gauche), avec l'exposition de la face avant ou de la face arrière, et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

3.3. Colorimétrie

La brillance a été représentée sur la Figure IV-25 pour les miroirs monolithiques épais A et B, qui ont une peinture externe blanche brillante, et le miroir monolithique fin F, qui a une peinture verte plus mate, mais pas pour le miroir laminé car la face arrière est un verre transparent très brillant qui le reste tout au long des essais.

Les miroirs A et B perdent un peu en brillance au cours des expositions en face avant, néanmoins cette perte est faible au regard de celle qui survient lors des expositions en face arrière.

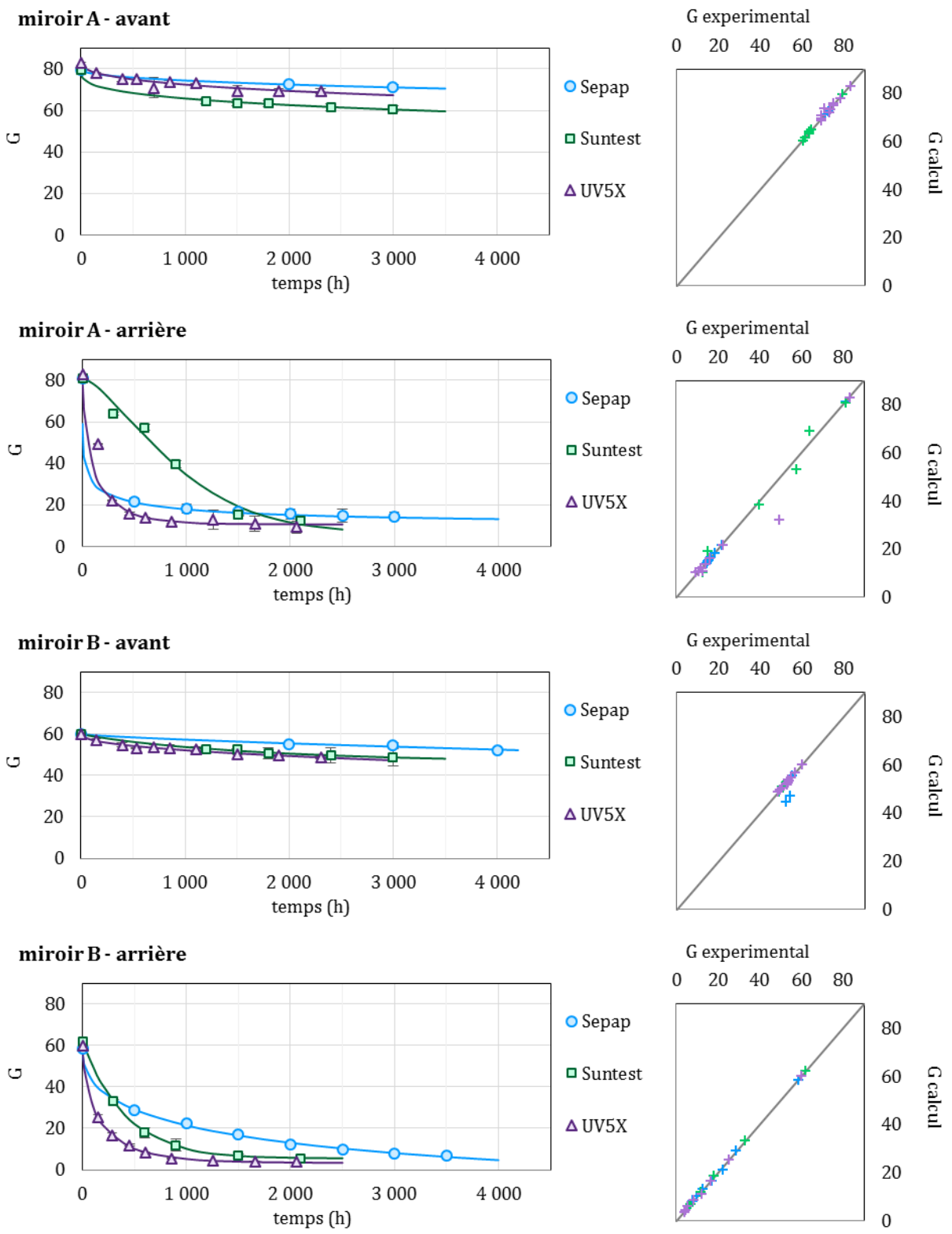


Figure IV-25 : Évolution de la brillance des miroirs A et B au cours des essais en irradiance (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite). Suite de la figure en page suivante.

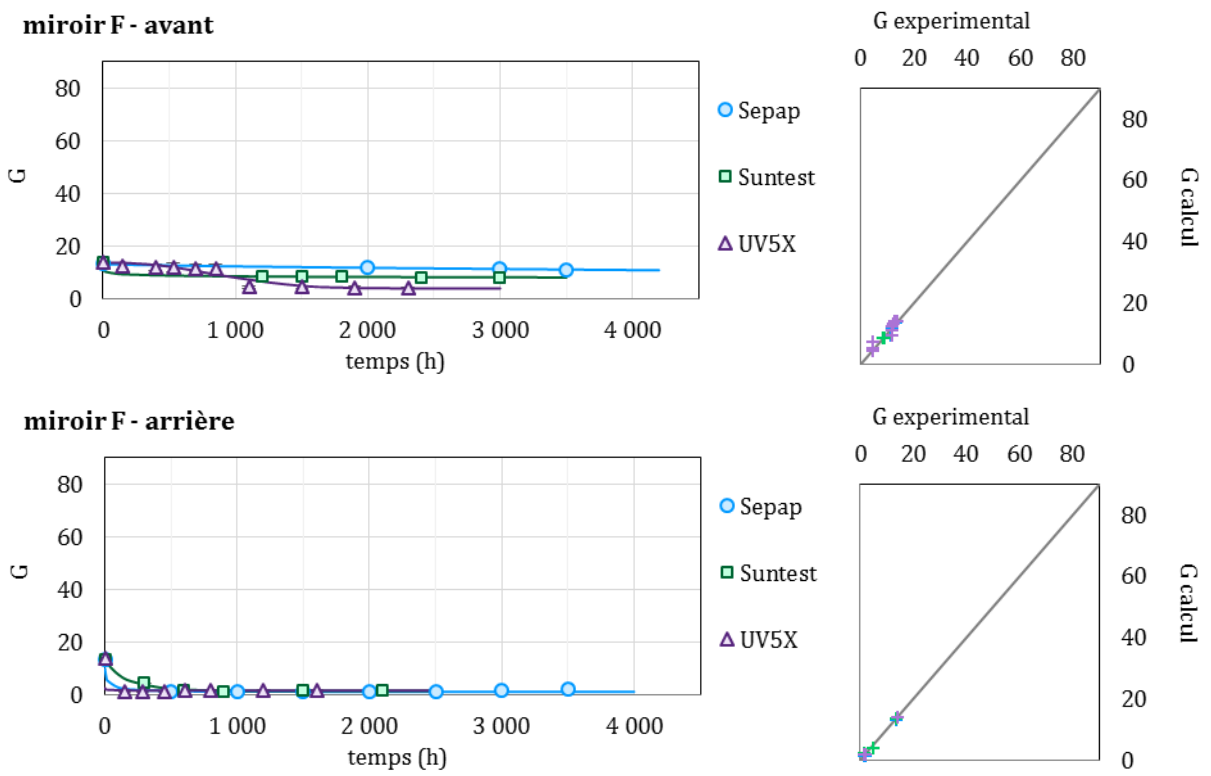


Figure IV-25 : Suite

Le jaunissement des miroirs monolithiques A et B lors des expositions en face avant ou en face arrière est représenté sur la Figure IV-26.

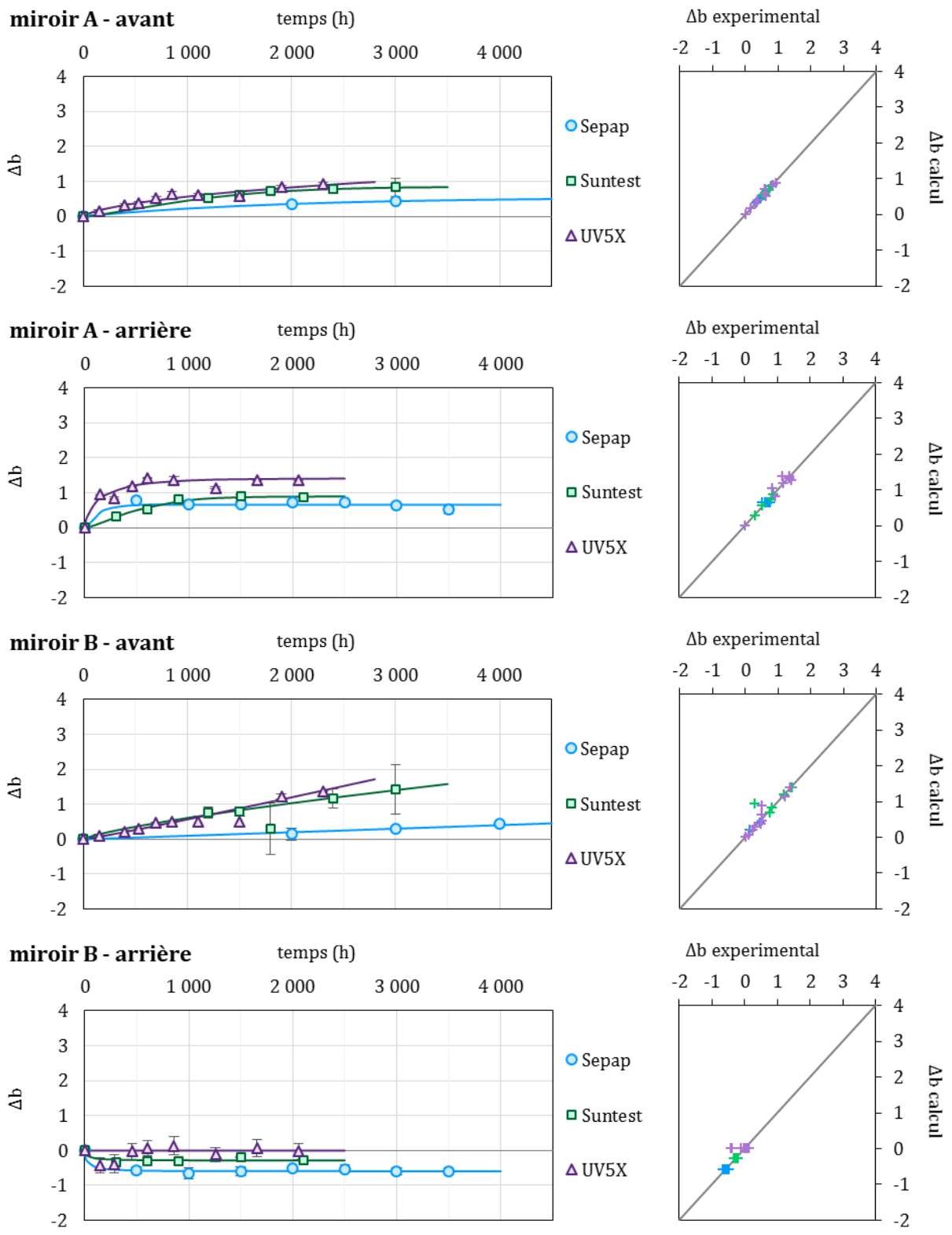


Figure IV-26 : Jaunissement des miroirs A et B au cours des essais en irradiance (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

Pour le miroir A, le jaunissement semble tendre vers un palier autour de $b = 0{,}7$; 1 et 1,5 respectivement en Sepap, en Suntest et en UV5X. La vitesse est plus grande avec l'exposition en face arrière qu'en face avant.

Un jaunissement de la peinture du miroir B est observé lors de l'exposition en face avant. La superposition des courbes en UV5X et en Suntest ainsi que le fait que la peinture n'est pas directement exposée à l'irradiance laisse penser que ce jaunissement est dû à la température. L'évolution du paramètre b pour le miroir B exposé face arrière est dans l'erreur de mesure, elle est considérée comme stable tout au long des essais.

Le miroir F ne subit pas de jaunissement au cours des essais en exposition face arrière, par contre il est décoloré, ce qui est représenté par l'augmentation du paramètre L sur la Figure IV-27. Au contraire, lors des expositions en face avant, la peinture jaunit mais n'est pas décolorée.

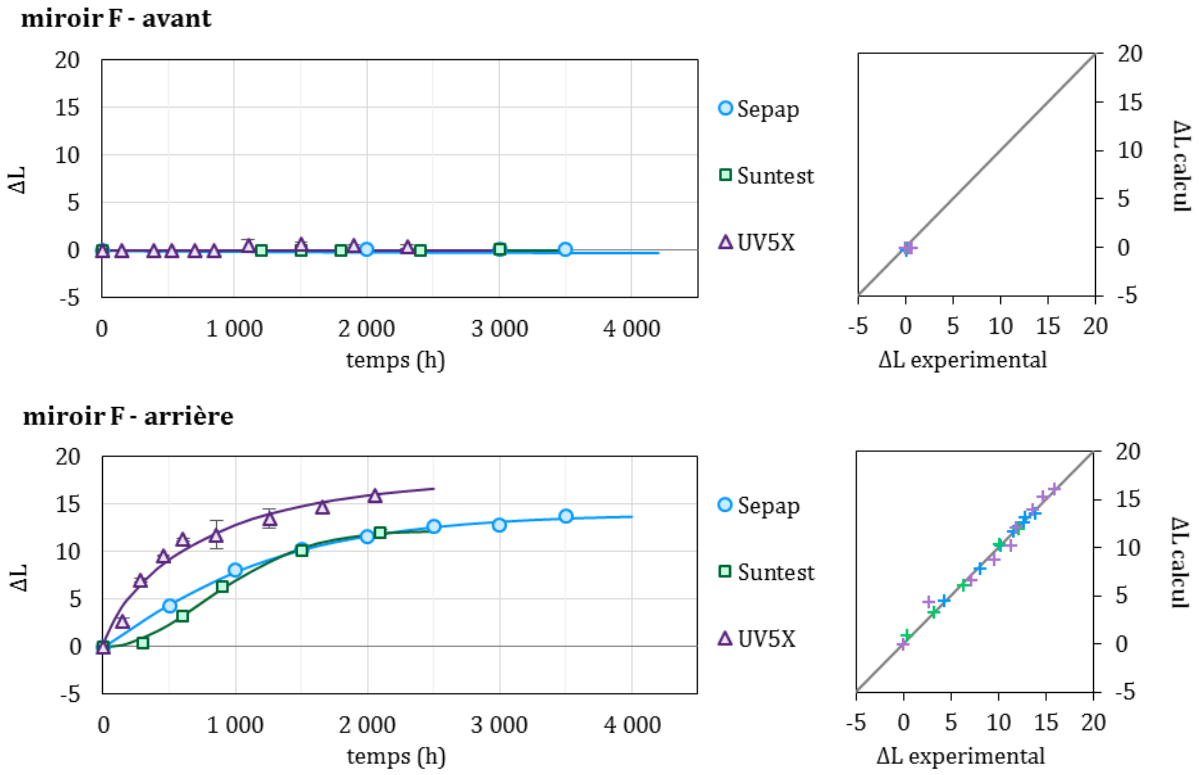


Figure IV-27 : Blanchissement du miroir F au cours des essais en irradiance (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

3.4. FTIR-ATR

La dégradation des peintures des miroirs monolithiques A, B et F a été suivie au cours du temps par FTIR-ATR ; les spectres sont donnés en Annexe V, page 244.

D'un point de vue global, la peinture est assez peu dégradée lors des expositions en face avant alors qu'elle subit des changements importants lors de l'exposition en face arrière.

Le liant vinyle du miroir A se dégrade au cours des essais en face avant, ce qui est montré par le fait que l'absorbance à $\nu = 1350\ cm^{-1}$ et $\nu = 1070\ cm^{-1}$ principalement diminue et donc que certaines liaisons sont modifiées. La vitesse d'évolution correspondant est montrée sur la Figure IV-28, ainsi que l'augmentation de l'absorbance à 1630 cm^{-1}. Les deux semblent davantage être liées au temps de test qu'à la dose reçue,

de plus les spectres sont assez semblables à ceux des essais en température ; par conséquent la température est plus responsable de cette dégradation que l'irradiance.

Le mélange de liants est toutefois encore suffisamment fonctionnel pour retenir les charges présentes dans la peinture blanche, c'est-à-dire le sulfate de baryum, le talc et le dioxyde de titane.

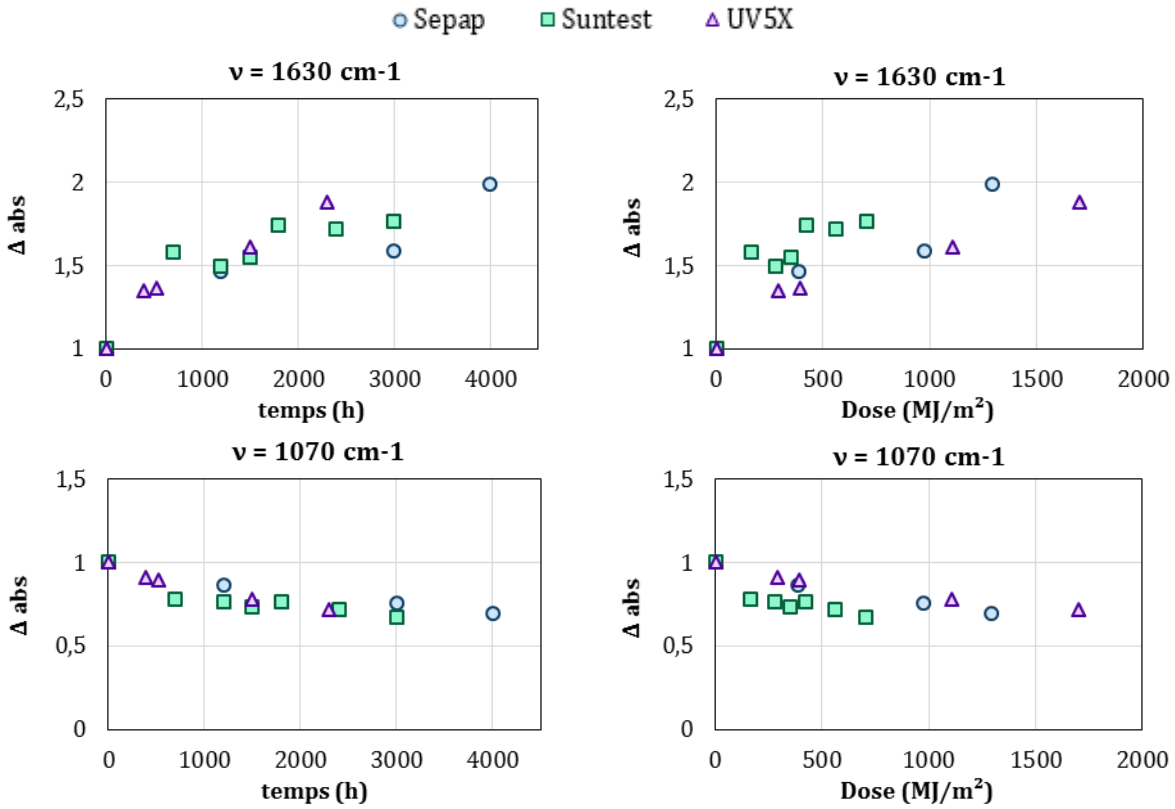


Figure IV-28 : Cinétique d'évolution de l'absorbance des bandes à 1630 cm^{-1} et à 1070 cm^{-1} lors de l'exposition à l'irradiance en face avant du miroir A en fonction du temps ou de la dose UV reçue.

L'exposition en face arrière provoque la diminution d'intensité de toutes les bandes, à l'exception bien sûr de celle du liant à 1000 cm^{-1} qui est utilisé pour normaliser les spectres, ainsi que l'augmentation de l'absorbance à 1630 cm^{-1}. Ils n'ont toutefois pas tous la même cinétique de dégradation, ce qui modifie l'allure globale des spectres au fur et à mesure du temps d'essai. Les trois bandes à 1470, 1360 et 1160 cm^{-1} appartenant aux liants ont été choisies sur la Figure IV-29 pour illustrer la cinétique de dégradation. La vitesse dépend de la dose reçue quelle que soit l'enceinte et donc le couple température-irradiance utilisé. La bande à 1070 cm^{-1} appartient à la fois au liant vinyle et au $BaSO_4$. Seul le vinyle se dégradait lors de l'exposition en face avant, or en face arrière, il y a également une perte de charge confirmée par la diminution d'intensité des autres bandes du $BaSO_4$ qui demeuraient stables en face avant. De plus, la diminution est beaucoup plus rapide. La bande à 1000 cm^{-1} ne varie pas en raison du traitement, toutefois elle s'affine en largeur à cause de cette perte de $BaSO_4$ en Sepap et en UV5X. On observe également une perte de TiO_2 dans ces deux enceintes, contrairement à la Suntest. Le talc est toujours cependant retenu dans la peinture dans les trois enceintes.

Contrairement aux expositions en face avant, l'irradiance directe de la peinture provoque donc à la fois une dégradation des liants et une perte de certaines charges avec une cinétique qui dépend de la dose reçue.

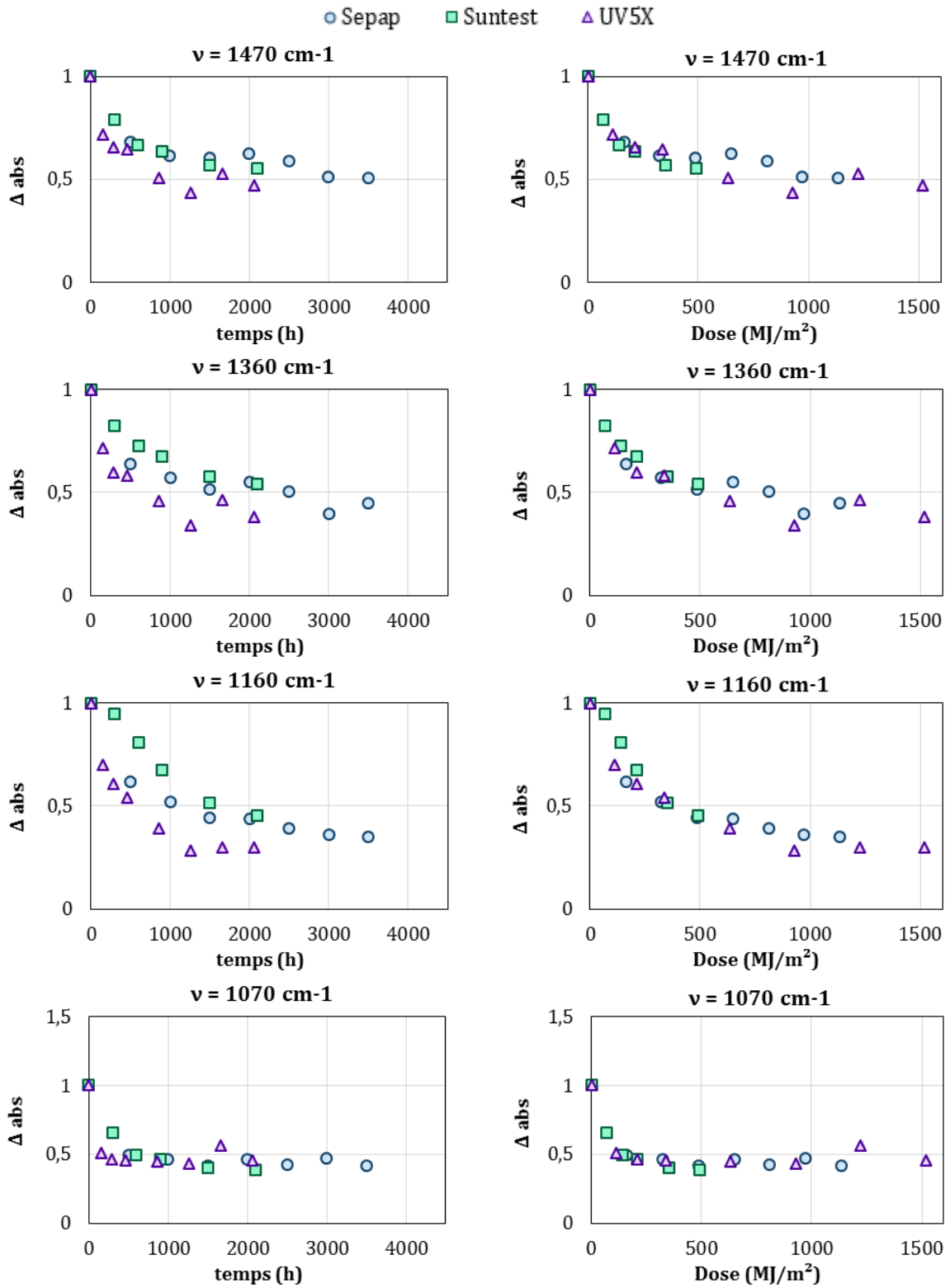


Figure IV-29 : Cinétique d'évolution de l'absorbance des bandes lors de l'exposition à l'irradiance en face arrière du miroir A en fonction du temps ou de la dose UV reçue.

Les fonctions dégradées du miroir B lors de l'exposition en face avant sont notamment celles de la mélamine correspondant aux bandes à 1650 et 1520 cm^{-1}. L'évolution des spectres est sensiblement la même que celle des spectres lors des essais en température. Néanmoins, l'irradiance semble jouer un rôle puisque les courbes cinétiques correspondant à la bande à 1520 cm^{-1} ne sont plus dans l'ordre des températures, comme c'était le cas sur la Figure IV-10. De plus, elles se superposent plutôt bien lorsqu'elles sont représentées en fonction de la dose UV sur la Figure IV-30.

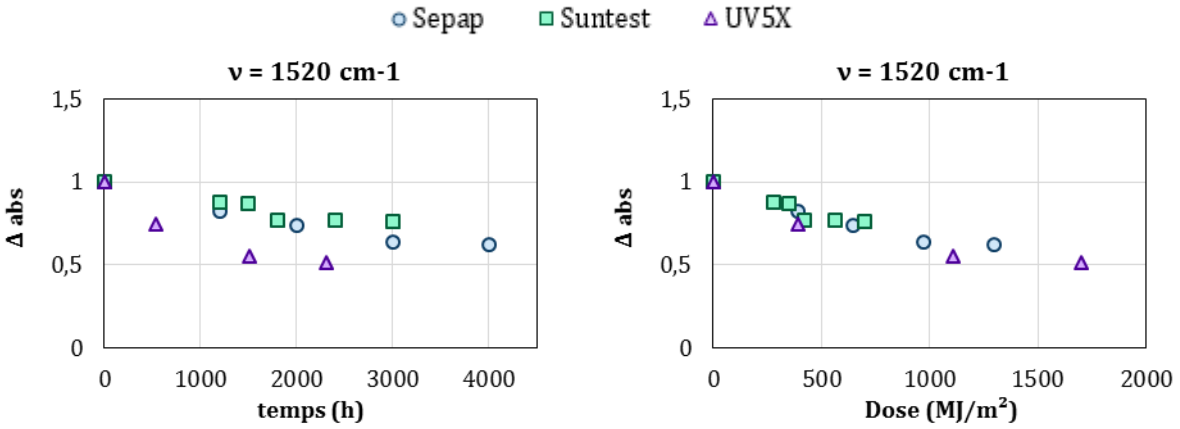


Figure IV-30 : Cinétique d'évolution de l'absorbance de la bande à 1520 cm^{-1} lors de l'exposition à l'irradiance en face avant du miroir B.

Comme pour le miroir A, toutes les bandes de la peinture blanche du miroir B diminuent à l'exception de celle à 1000 cm^{-1} utilisée pour normaliser les spectres, avec des cinétiques différentes. Notamment, les bandes à 1690, 1650 et 1525 cm^{-1} qui variaient en exposition face avant ou à la température disparaissent quasiment dès le premier point de mesure dans les trois essais. Celle à 1150 cm^{-1} appartenant également à la mélamine disparait rapidement, avec la cinétique montrée sur la Figure IV-31. Les bandes à 1725, 1450 et 1240 cm^{-1} ont aussi été représentés pour l'exemple. Dans tous les cas, lorsque la cinétique est présentée en fonction de la dose UV, les courbes se rapprochent mais conservent l'ordre de la température des enceintes, ce qui montre que les deux facteurs de stress ont un impact sur la dégradation des liants.

Les bandes correspondant aux charges, c'est-à-dire le $BaSO_4$ le TiO_2 et le talc, perdent un peu en intensité mais sont toujours présentes.

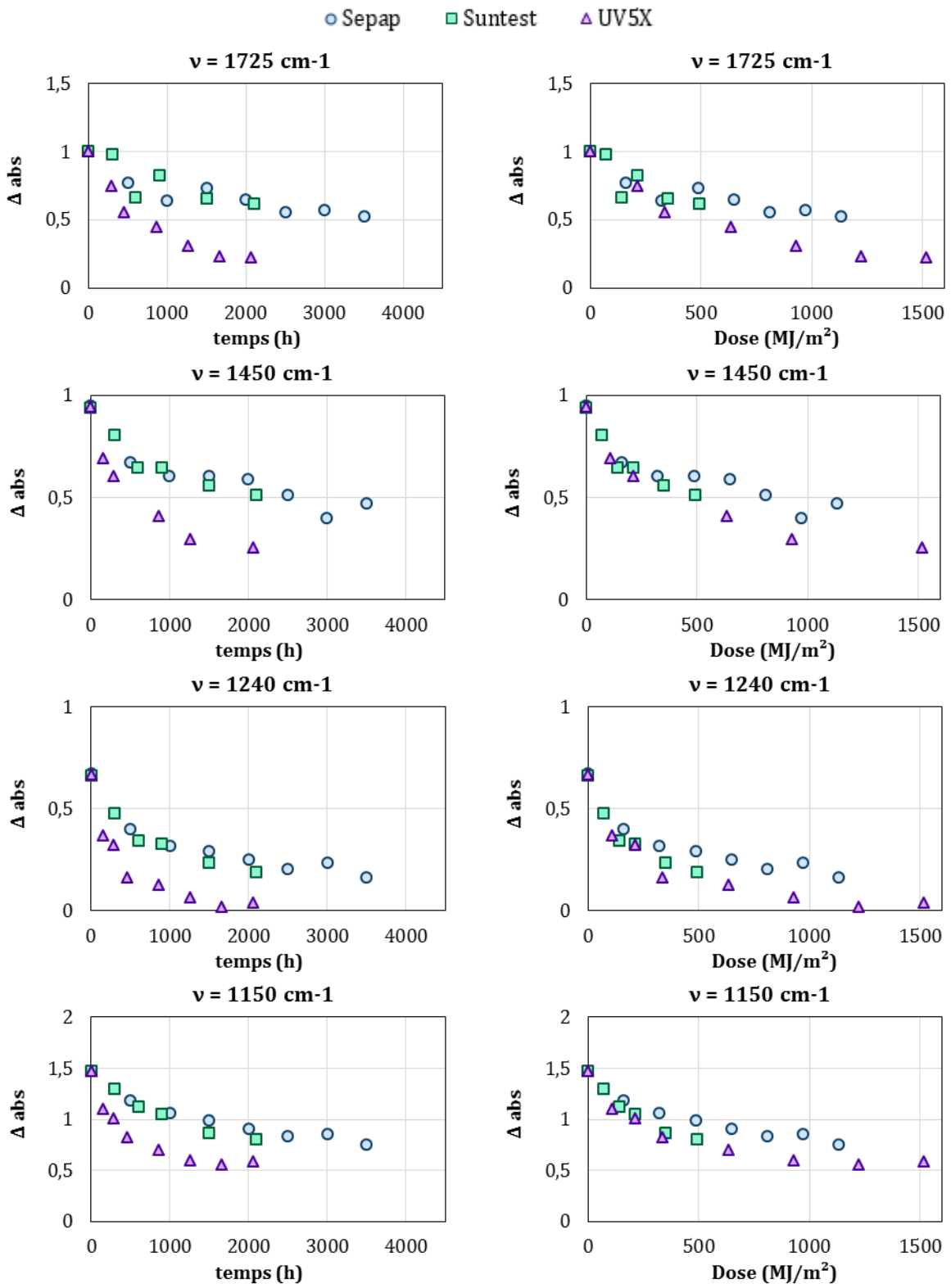


Figure IV-31 : Cinétique d'évolution de l'absorbance des bandes des liants lors de l'exposition à l'irradiance en face arrière du miroir B.

La peinture verte du miroir F reste sensiblement identique tout au long du vieillissement en face avant en Suntest et en Sepap. Les conditions en UV5X en revanche provoquent davantage de changements. La bande à 1550 cm^{-1} s'élargit et celle à 1400 cm^{-1} gagne en intensité, ce qui montre que de nouvelles liaisons sont formées, ces

deux bandes correspondant à des liaisons présentes dans les liants acryliques, époxy et vinyles. Les bandes à 2930, 2850, 1725, 1260, 1100, 1050 cm^{-1} correspondants aussi aux liants diminuent au cours du temps, indiquant une rupture d'autres liaisons. Les bandes correspondant aux charges varient peu, certains sont décalés à cause des bandes des liants autour, mais pas vraiment à cause d'une perte de charges.

Le vieillissement en face arrière du miroir F entraine beaucoup de modifications de la peinture verte. Les bandes correspondant aux liants mentionnés précédemment disparaissent très rapidement. La diminution des bandes à 870 et 810 cm^{-1} indique que le $CaCO_3$ est libéré de la peinture. La perte de cette charge est assez bien corrélée avec la dose reçue dans chaque enceinte sur les courbes cinétiques de la Figure IV-32. La diminution de son pic à 1430 cm^{-1} est en opposition avec la création de liaison vue précédemment à 1400 cm^{-1}, ce qui provoque une augmentation de l'intensité de la bande avant sa diminution, comme le montrent les courbes cinétiques sur la Figure IV-32.

Il y a également une perte des sulfates de baryum et de plomb : toutes les bandes identifiées au chapitre III diminuent. La perte de ces charges est liée au farinage de la peinture observé macroscopiquement. Le talc reste toujours présent dans la peinture.

Enfin, une bande se forme à 1630 cm^{-1} avant de disparaitre. Ce phénomène est bien visible en Sepap et en Suntest, comme le montrent aussi les courbes cinétiques sur la Figure IV-32, cependant il n'est pas observé en UV5X. Il est probable qu'il se produise quand même, mais puisque la dégradation est plus rapide que dans les deux autres enceintes et que cette formation est de courte durée, elle a certainement été dégradée avant le premier point de mesure. Les courbes en fonction de la dose ne se superposent pas, il semble donc que la température soit le stress prédominant.

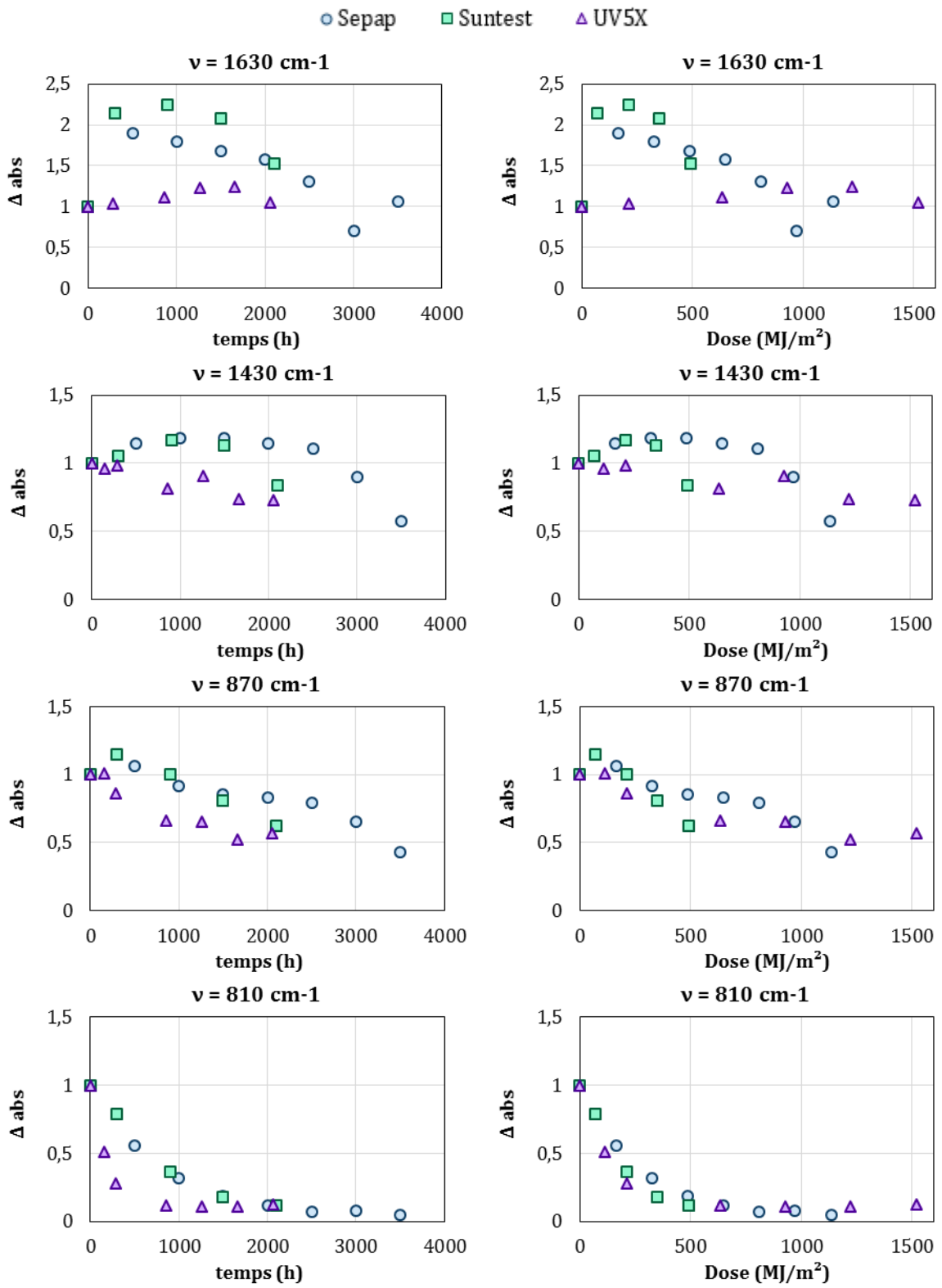


Figure IV-32 : Cinétique d'évolution de l'absorbance de certaines bandes lors de l'exposition à l'irradiance en face arrière du miroir F.

3.5. Synthèse

Les essais en irradiance provoquent un voilage de l'argent sur la plupart des miroirs, dont l'intensité varie en fonction de l'essai et du miroir considéré. Pour les miroirs monolithiques épais A et B, le voile de l'argent est plutôt dû à la température, alors qu'il

est dû à l'irradiance pour le miroir monolithique fin F. Les miroirs E et F ont finalement perdu peu de réflectance spéculaire malgré les voiles visibles macroscopiquement dans certaines conditions d'essais.

Les essais en température et sous irradiance de la face avant conduisent à des dégradations très similaires, tant au niveau des pertes de réflectance que de la dégradation des peintures observée par FTIR-ATR. D'ailleurs, l'exposition en face avant entraine peu de modification de la composition de la peinture des miroirs monolithiques. Les miroirs ont la propriété de réfléchir la lumière, ils n'absorbent de fait qu'une infime partie de l'irradiance utilisée. Il est donc cohérent de conclure que, dans l'essai en irradiance face avant, la température est majoritairement responsable des dégradations observées.

Ce n'est pas le cas pour les essais sous irradiance en face arrière, car les peintures des miroirs monolithiques et le PVB du miroir laminé absorbent en partie le rayonnement auquel ils sont soumis. La peinture des trois miroirs monolithiques est considérablement modifiée par l'exposition directe à l'irradiance ; et la cinétique d'évolution des bandes des spectres FTIR-ATR est directement reliée à la dose UV reçue, ce qui montre bien qu'elles sont dues à l'irradiance. Dans certains cas, la température joue également un rôle, bien que minime, dans l'ordre des cinétiques entre les enceintes. L'exposition de la peinture des miroirs monolithiques à l'irradiance conduit également à son farinage (observation faite par les expérimentateurs mais non visible sur les photographies) et à une décoloration pour la peinture verte.

L'exposition en face arrière cause une augmentation de la cinétique de perte de réflectance pour le miroir A. L'impact de l'exposition en face avant ou arrière sur la perte de réflectance n'est pas clairement défini pour le miroir B. Toutefois, en considérant la variabilité importante des échantillons de ce type de miroir, il est difficile de conclure quant à la cause de ces différences, car elles peuvent provenir de la dispersion des échantillons au moins autant que des conditions d'essais.

Ces essais ont mis en avant la difficulté de contrôler la température de l'échantillon dans les enceintes pour les tests en irradiance. Or, le contrôle de la température et la connaissance de sa valeur réelle est cruciale lors du vieillissement de matériaux sensibles aux gammes de température utilisées. C'est le cas pour les miroirs, puisque les essais en température ont montré qu'une élévation de 15°C provoquait une intensification significative de la dégradation de l'argent.

Les résultats obtenus ici ne peuvent donc pas être directement comparés en termes de dégradation due à l'irradiance lumineuse. Il serait intéressant de les refaire en réglant la température des enceintes Suntest et UV5X de sorte à obtenir la même température d'échantillon dans les trois. Mais cela nécessiterait d'effectuer de longues campagnes d'étalonnage de l'enceinte par la mesure de la température des échantillons, qui dépend de la nature des miroirs à tester, la face exposée, mais aussi de l'état de vieillissement des lampes de l'enceinte. On peut constater que ce n'est pas une voie aisée. Idéalement, il serait préférable d'utiliser un équipement qui permettrait de réguler directement la température de chaque échantillon et de varier l'intensité lumineuse.

4. Chaleur humide

4.1. Observation macroscopique

Cinq conditions de tests ont été suivies, en variant la température ou l'humidité relative. Afin de fluidifier la lecture, les essais sont nommés ci-après sans les unités, avec en premier la valeur de température donnée en °C et en second d'humidité en %. Ainsi les essais à 70°C et 85 % HR ; 85°C et 75 % HR ; 85°C et 85 % HR ; 85°C et 95 % HR ; 95°C et 85 % HR deviennent respectivement : 70-85 ; 85-75 ; 85-85 ; 85-95 et 95-85.

Le miroir A n'a pas été vieilli dans les essais en chaleur humide à cause du manque d'échantillons. Le miroir B non plus car le lot d'échantillons avec lequel la plupart des essais a été menée était épuisé, et le deuxième lot présentait une différence majeure au niveau de la composition des peintures expliquée précédemment, qui influe sur le vieillissement et empêche par conséquent les comparaisons entre essais.

Les photos du miroir C sont présentées sur la Figure IV-33, un bandeau blanc a été ajouté pour masquer la référence. Les bords protégés sont à gauche sur les photos face avant et à droite en face arrière.

Le miroir C a subit une corrosion par piqures sur la surface qui reste faible dans les essais à 70-85 et à 85-75, tandis qu'elle est plus intense à 85-85, 85-95 et 95-85.

Quelques débuts de corrosion ont lieu aux bords découpés. En particulier, un début de corrosion survient au niveau du support en bas du miroir pour l'essai à 70-85. Le bord protégé en revanche ne présente aucun début de corrosion, ce qui tend à montrer que la protection est efficace contre l'humidité.

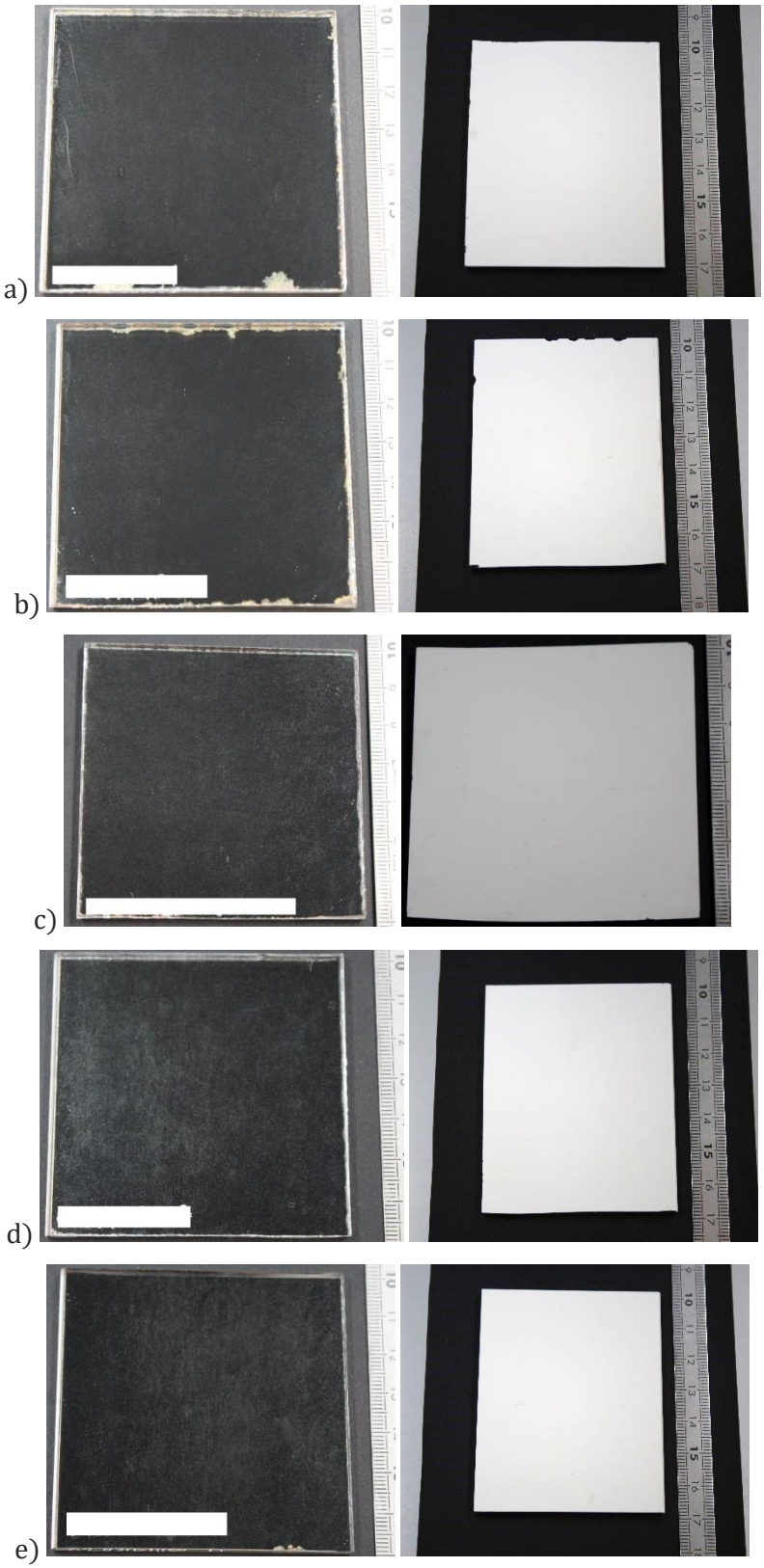


Figure IV-33 : Faces avant et arrière du miroir C après a) 2000 h 70-85 ; b) 2000 h à 85-75 ; c) 1620 h à 85-85 ; d) 750 h à 85-95 ; e) 750 h à 95-85.

Les photos du miroir D sont présentées sur la Figure IV-34. Les bords protégés sont à gauche sur les photos face avant et à droite en face arrière.

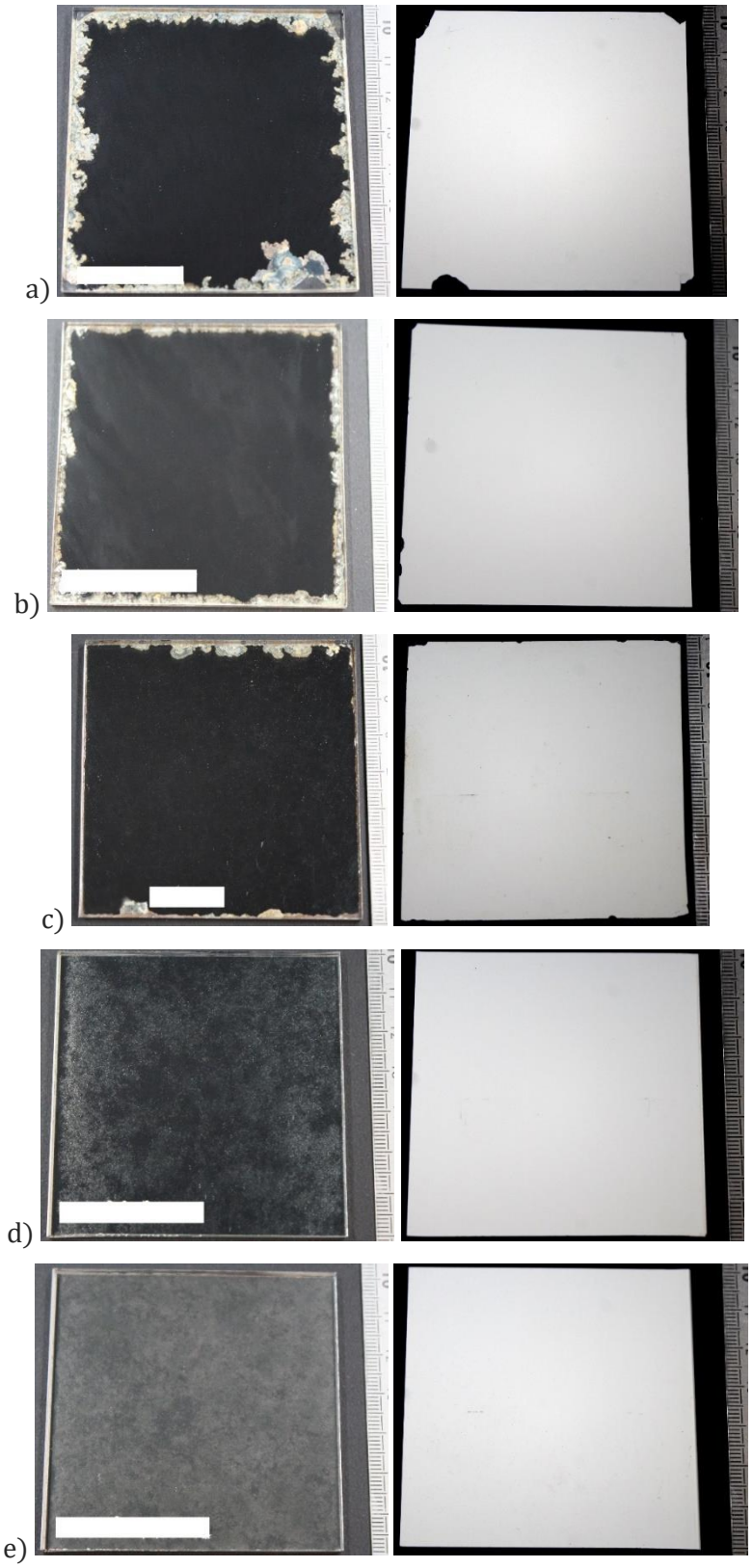


Figure IV-34 : Faces avant et arrière du miroir D après a) 2000 h 70-85 ; b) 2000 h à 85-75 ; c) 2650 h à 85-85 ; d) 750 h à 85-95 ; e) 750 h à 95-85.

Le miroir D a subit une corrosion par piqures dans tous les essais. Elle est assez légère dans les essais à 70-85 et 85-85, plus marquée dans celui à 85-75, encore plus

intense dans celui à 85-95 mais inhomogène, et enfin elle recouvre la totalité de la surface dans l'essai à 95-85.

Une corrosion de l'argent par les quatre bords survient dans les essais à 70-85 et à 85-75, mais pas dans les deux essais les plus agressifs. Une fois l'argent corrodé, la peinture n'est plus reliée au verre et par conséquent elle s'écaille petit à petit. En particulier, un départ de corrosion a lieu au niveau du support en bas du miroir pour le premier essai. Les deux premiers essais ont été menés dans des enceintes habituellement utilisées pour le vieillissement de modules photovoltaïques, qui relâchent de l'acide acétique en cours de test, en raison de la dégradation de l'Éthyle Acétate Vinyle (EVA) utilisé comme encapsulant dans les modules PV [240]. Bien que les enceintes aient été nettoyées autant que possible avant les essais sur les miroirs, il est probable que de l'acide acétique ait contaminé l'atmosphère de l'enceinte et donc accéléré la corrosion de l'argent par les bords. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse, en menant les essais aux deux conditions les moins agressives dans les mêmes enceintes pour vérifier l'impact de l'équipement.

Une corrosion par les bords découpés survient aussi pendant l'essai à 85-85, alors qu'il a été mené dans une enceinte dédiée au vieillissement des miroirs, donc sans risque de présence éventuelle d'acide acétique. Le bord protégé ne montre pas de dégradation contrairement aux deux autres essais, ce qui indique bien qu'il ne s'agit pas du même mécanisme. Les échantillons utilisés dans cet essai ne provenaient pas du même lot, car il a été débuté avant. Ils avaient été découpés au laboratoire à partir d'échantillons un peu plus grands, alors que le second lot a été découpé à partir d'un miroir de 1 m² par un professionnel de la découpe du verre. Il est possible que la découpe faite au laboratoire ait engendré plus de défauts dans les interfaces aux bords. Nous avons notamment observé des éclats de peintures provoqués par la casse du verre, zones qui sont des points faibles évidents vis-à-vis de l'humidité. Ces défauts pourraient expliquer que la répartition des départs de corrosions soit aléatoire selon les échantillons. Il serait intéressant de refaire cet essai avec les échantillons découpés par le professionnel qui ont des bords découpés plus nets.

Les photos du miroir E sont présentées sur la Figure IV-35, un rectangle blanc a été ajouté pour anonymiser les échantillons. Les bords protégés sont à gauche sur les photos face avant et à droite en face arrière.

Le miroir E a été dégradé par les bords sur les deux faces, en particulier sur le bord protégé qui se corrode fortement. Les motifs sont les mêmes sur les deux faces dans tous les essais. Comme précédemment, les dégradations les plus fortes de l'argent surviennent lors des deux essais avec les conditions les moins agressives, probablement à cause de la contamination par l'acide acétique dans les enceintes. L'essai 70-85 ne provoque toutefois pas la coloration ambrée sur l'extrême bord des échantillons qui se produit dans tous les autres essais, car la température dans cet essai est la plus basse et n'est sans doute pas suffisants pour engendrer cette réaction. L'aspect des faces arrières dans les quatre autres essais est très similaire : une corrosion du cuivre par les bords qui gagne petit à petit toute la surface, comme c'est le cas pour l'essai 85-85. Elle semble davantage dépendre du temps total passé en essai que des conditions.

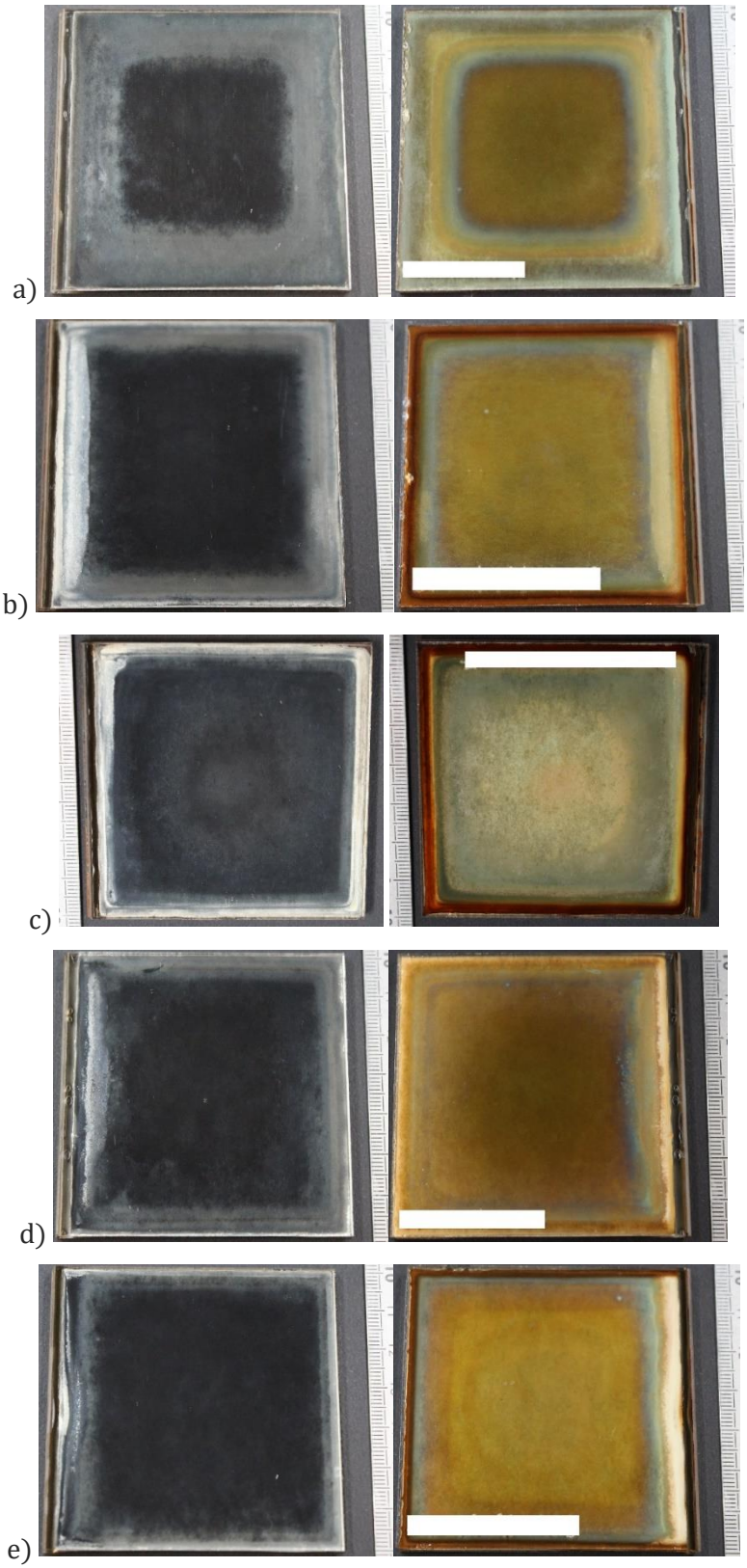


Figure IV-35 : Faces avant et arrière du miroir E après a) 2000 h 70-85 ; b) 2000 h à 85-75 ; c) 2400 h à 85-85 ; d) 750 h à 85-95 ; e) 750 h à 95-85.

Les photos du miroir F sont présentées sur la Figure IV-36. Tous les bords sont découpés.

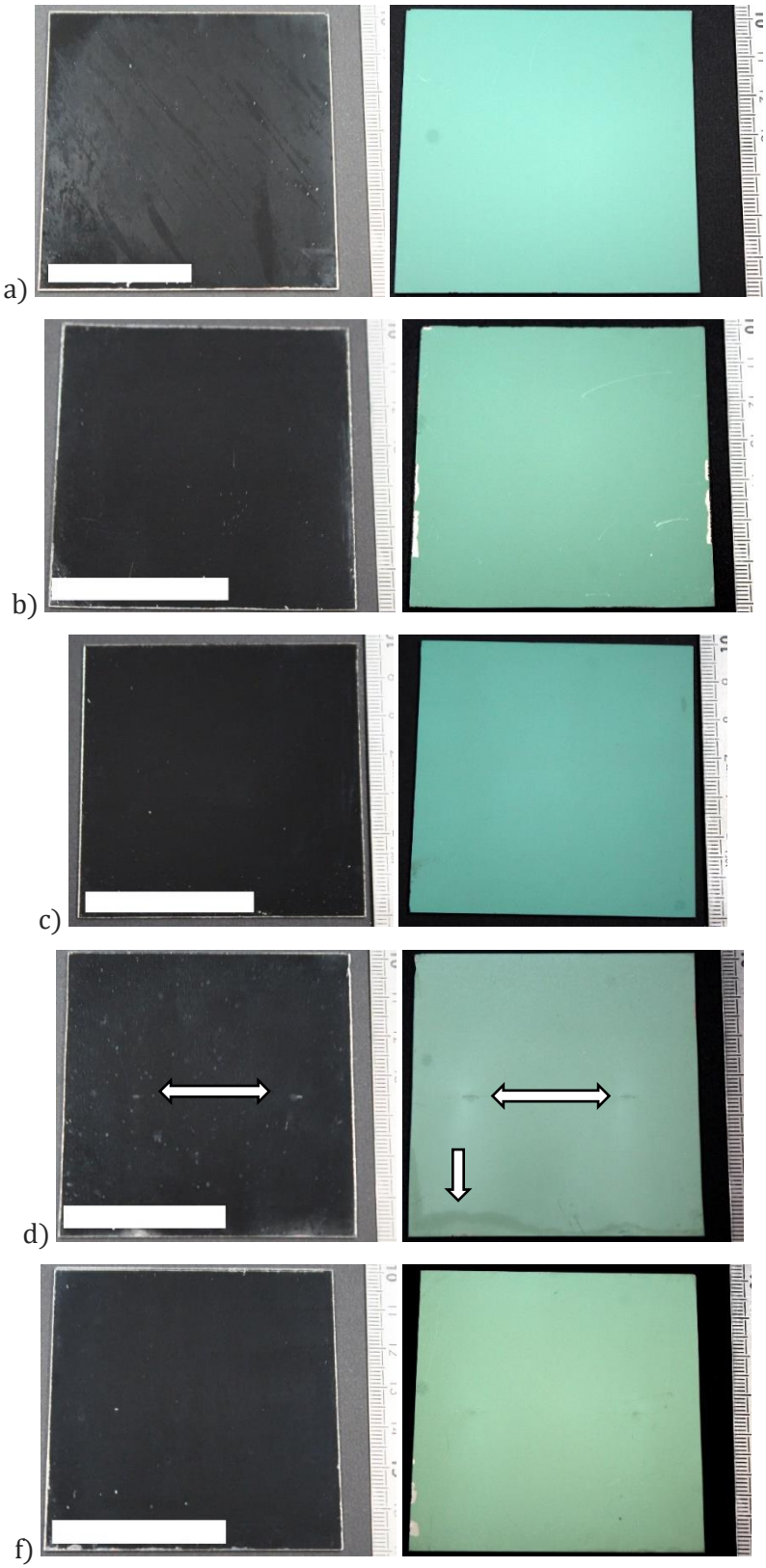


Figure IV-36 : Faces avant et arrière du miroir F après a) 2000 h 70-85 ; b) 2000 h à 85-75 ; c) 2000 h à 85-85 ; d) 750 h à 85-95, la double flèche indique les dégradations dues au support et la simple flèche la tache due à la rétention d'eau ; e) 750 h à 95-85.

L'argent du miroir F n'a pas vraiment été dégradé dans les essais 85-75, 85-85 et 95-85 ; nous observons toutefois de petits points de corrosion de la peinture par les bords

dans ces trois essais. L'essai 70-85 a fortement dégradé l'argent avec un voile sur la quasi-totalité de la surface, mais pas par les bords. L'essai 85-95 n'a pas voilé l'argent mais des points de corrosion parsèment la surface ; de plus la rétention de l'eau en bas du miroir a provoqué une corrosion par ce bord et une délamination de la peinture qui est aussi devenue plus sombre.

4.2. Réflectance spéculaire

La corrosion par piqures observée macroscopiquement se traduit par une perte de réflectance spéculaire qui a été représentée en fonction du temps sur la Figure IV-37.

L'intensité des piqures visibles sur le miroir C est bien représentée par la perte de réflectance : les essais 70-85 et 85-75 ont une perte de réflectance légère et peu éloignée l'une de l'autre, tandis qu'elle est plus intense à 85-85, 85-95 et 95-85 mais les courbes sont assez groupées également.

La perte de réflectance spéculaire est également faible pour le miroir D dans les essais à 70-85 et à 85-75, tandis qu'elle est un peu plus élevée à 85-85 et dramatique à 85-95 et 95-85. Nous pouvons également noter qu'elle atteint rapidement un palier dans l'essai 85-95.

La perte de réflectance du miroir E est globalement faible, moins de 3 %. Tous les essais semblent avoir un comportement similaire, indépendamment des conditions de test utilisées : une perte de réflectance rapide au départ qui se stabilise à un palier autour de $\Delta\rho_s = -3\%$.

La réflectance spéculaire du miroir F est stable jusqu'à 1000 h de test quelles que soient les conditions de test. Ensuite, l'essai 85-85 commence à dégrader la réflectance, puis celui à 85-75 puis à 70-85. Les essais 85-95 et 95-85 n'ont pas atteint un temps suffisant pour conclure sur la dégradation puisqu'ils ne dépassent 1000 h.

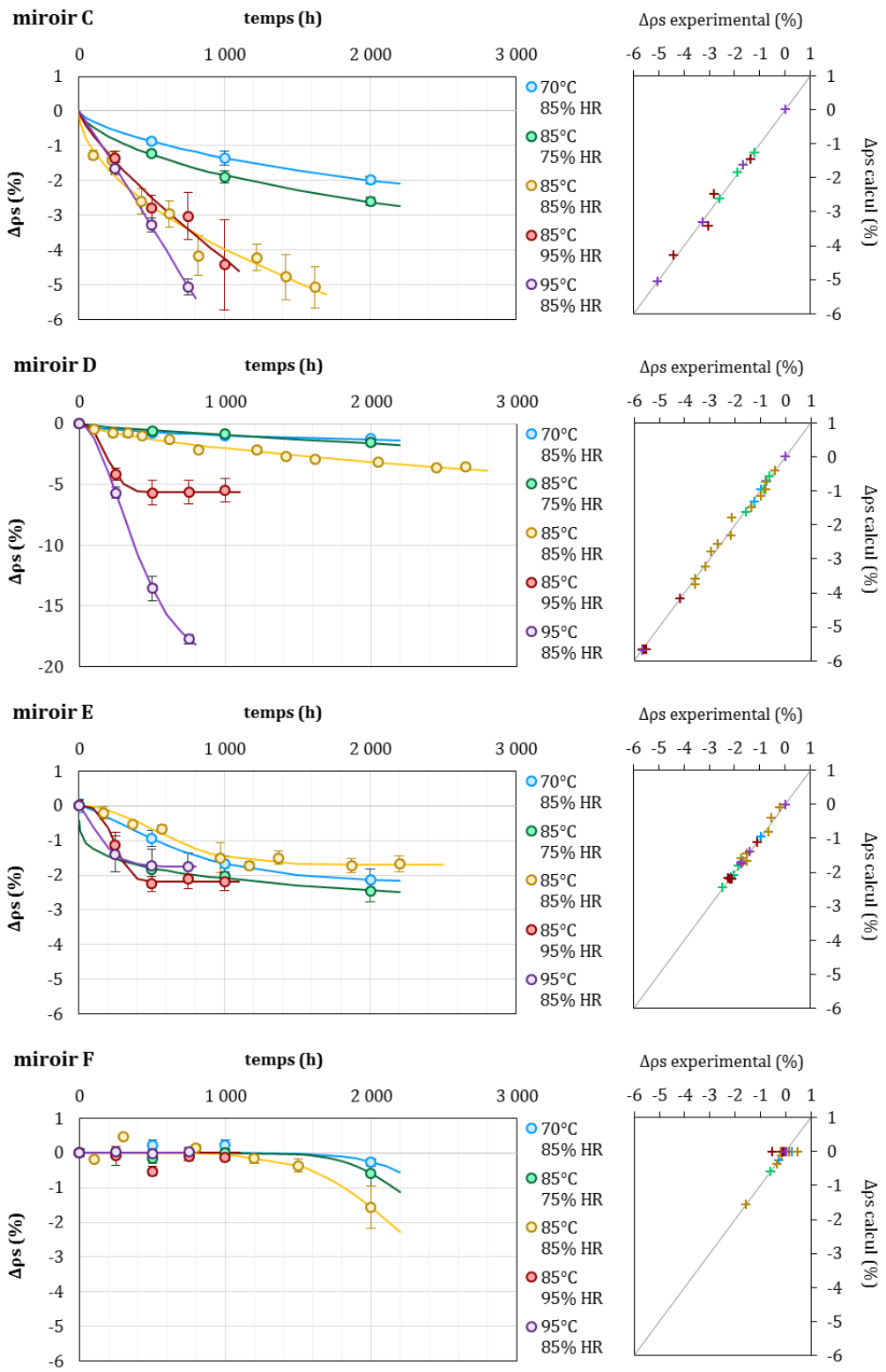


Figure IV-37 : Perte de réflectance des miroirs C à F lors des essais en chaleur humide (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

Les essais sur les miroirs C et D ont provoqué suffisamment de dégradation pour déterminer les paramètres cinétiques correspondant aux modèles décrivant l'humidité et qui sont détaillés au chapitre II.6. La démarche et les résultats sont donnés au chapitre V.1.2.

4.3. Colorimétrie

La matrice d'essai a été conçue pour déterminer les coefficients des modèles en humidité. Afin de gagner du temps sur ces essais, seules les mesures de réflectance et les photographies ont été menées pour suivre le vieillissement ; nous n'avons donc pas de résultats en colorimétrie sur ces essais.

Les essais 85-85 avaient cependant été menés antérieurement sur les miroirs C et D, et l'évolution de la colorimétrie au cours de ce test est donnée sur la Figure IV-38, par le paramètre ΔG qui représente la variation de la brillance et le paramètre Δb qui représente le jaunissement. La peinture du miroir C évolue beaucoup plus que celle du miroir D, ce qui est en corrélation avec la perte de réflectance plus importante de ce miroir dans cet essai. De plus, la perte de brillance et le jaunissement du miroir C sont beaucoup plus élevés que ceux observés en température seule, ils sont donc dus à l'humidité.

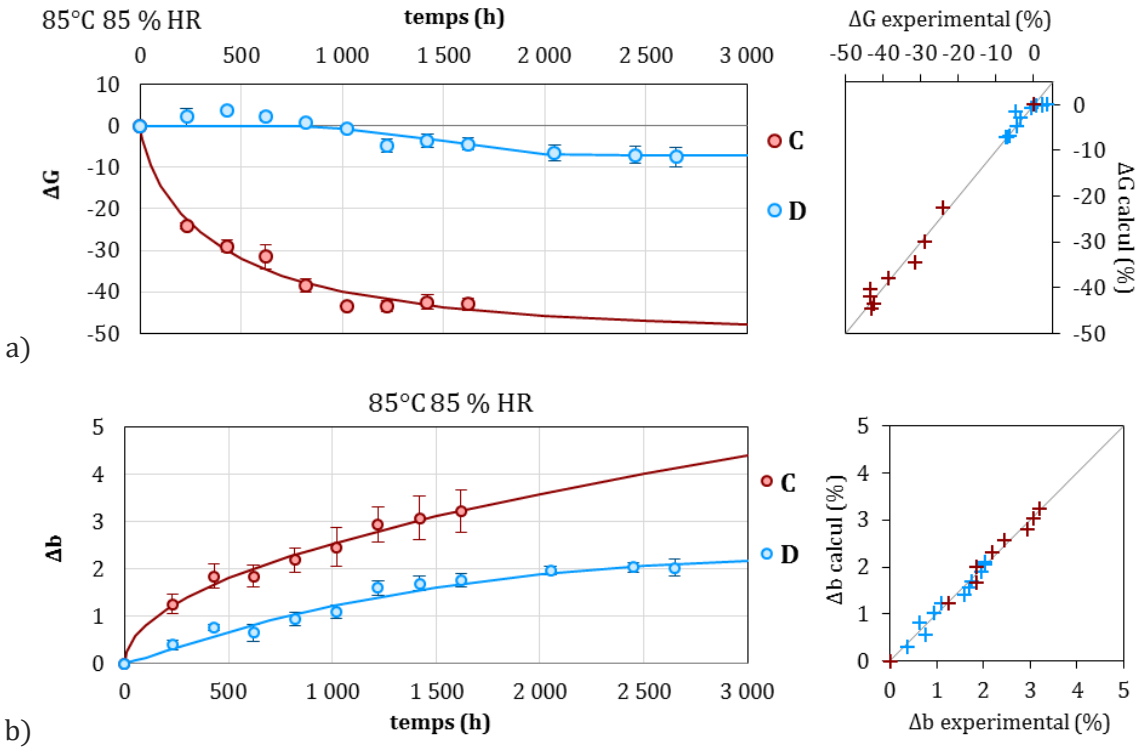


Figure IV-38 : a) Perte de brillance et b) jaunissement des miroirs C et D au cours des essais 85-85 (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

4.4. FTIR-ATR

Comme expliqué précédemment, les essais en chaleur humide ont été suivis avec un minimum de caractérisations pour gagner du temps. Toutefois, les spectres FTIR-ATR des peintures des miroirs C, D et F ont été enregistrés aux temps finaux des essais et sont donnés en Annexe V.3, page 250.

L'essai 70-85 ne dégrade pas la peinture du miroir D. Une légère dégradation des liants est visible et similaire pour les essais 85-70 et 85-85. La dégradation à 95-85 a aussi la même allure mais en plus intense. Les charges sont toujours présentes.

La dégradation de la peinture des miroirs C et F est d'allure similaire à 70-85, 85-70 et 85-95, mais elle est de plus en plus marquée dans l'ordre respectif des essais. Les charges du miroir C sont toujours présentes. Le miroir F par contre perd des charges, notamment le carbonate de calcium, le sulfate de plomb et de baryum mais pas le talc.

L'essai 85-95 a conduit à des modifications du spectre importantes pour les trois miroirs. La dégradation de la plupart des liants met clairement en avant le spectre caractéristique de la mélamine qui elle n'est pas dégradée par cet essai. Il est aussi possible que ces conditions soient particulièrement favorables à la formation de nouvelles liaisons constituant la mélamine. Ce spectre commence également à apparaitre dans l'essai 85-95 pour le miroir F, et il est déjà très marqué pour le miroir C à 85-85.

La colorimétrie indique que la peinture du miroir C est plus dégradée que celle du miroir D à 85-85 et cela a été confirmé par les spectres FTIR-ATR, comme pour les autres essais d'ailleurs. Ceci est en cohérence avec la perte de réflectance plus faible pour le miroir D dans les essais 70-85, 85-75 et 85-85. Néanmoins, le miroir D perd beaucoup plus de réflectance que C à 95-85 alors que leurs peintures sont dégradées de manière sensiblement identique.

4.5. Synthèse

Les miroirs C et D ont été dégradés par le test en chaleur humide en peu de temps. On observe une corrosion par piqure au centre, l'humidité parvient donc à traverser la peinture. Des départs de corrosion surviennent également par les bords dans certains essais, en particulier les bords découpés. Ces bords ne sont pas représentatifs d'un miroir réel et le suivi de leur dégradation a moins d'intérêt que dans le cas des bords protégés, toutefois ils permettent de simuler le comportement en cas de casse d'un miroir. Toutes les conditions d'essai utilisées sont très agressives pour ces miroirs ; les paramètres cinétiques et en conséquence le facteur d'accélération de cet essai par rapport à des sites devraient donc être élevés en se basant sur ces dégradations.

Au contraire, les miroirs E et F sont assez peu dégradés quelles que soient les conditions employées ici. Ceci est cohérent pour le miroir laminé car l'humidité ne peut pas traverser le verre ; sa seule voie d'accès est ainsi par les bords, ce qui préserve la réflectance au centre tant que le verre est intact. L'absence de perte de réflectance est en revanche inattendue pour le miroir F, conçu pour un usage intérieur. La peinture semble jouer un rôle de barrière à l'humidité quelles que soient les conditions d'essais pendant un temps donné, puis la dégradation commence et la cinétique dépend cette fois des conditions.

Les spectres FTIR-ATR ont montré que les peintures subissaient d'importantes modifications lors de ces essais, ce qui permet probablement à l'humidité de les traverser pour atteindre l'argent, mais aucune corrélation générale avec la perte de réflectance n'a été trouvée. L'essai 85-95 conduit à l'apparition prédominante du spectre de la mélamine, avec une réminiscence de quelques bandes appartenant aux autres liants et aux charges. Ce phénomène semble se produire aussi dans l'essai 95-85, mais plus lentement car le spectre est moins marqué et n'est pas apparu sur tous les miroirs.

5. Brouillard salin

5.1. Observation macroscopique

Les photos des échantillons des miroirs A, C, D, E et F aux temps de test finaux sont montrées sur la Figure IV-39.

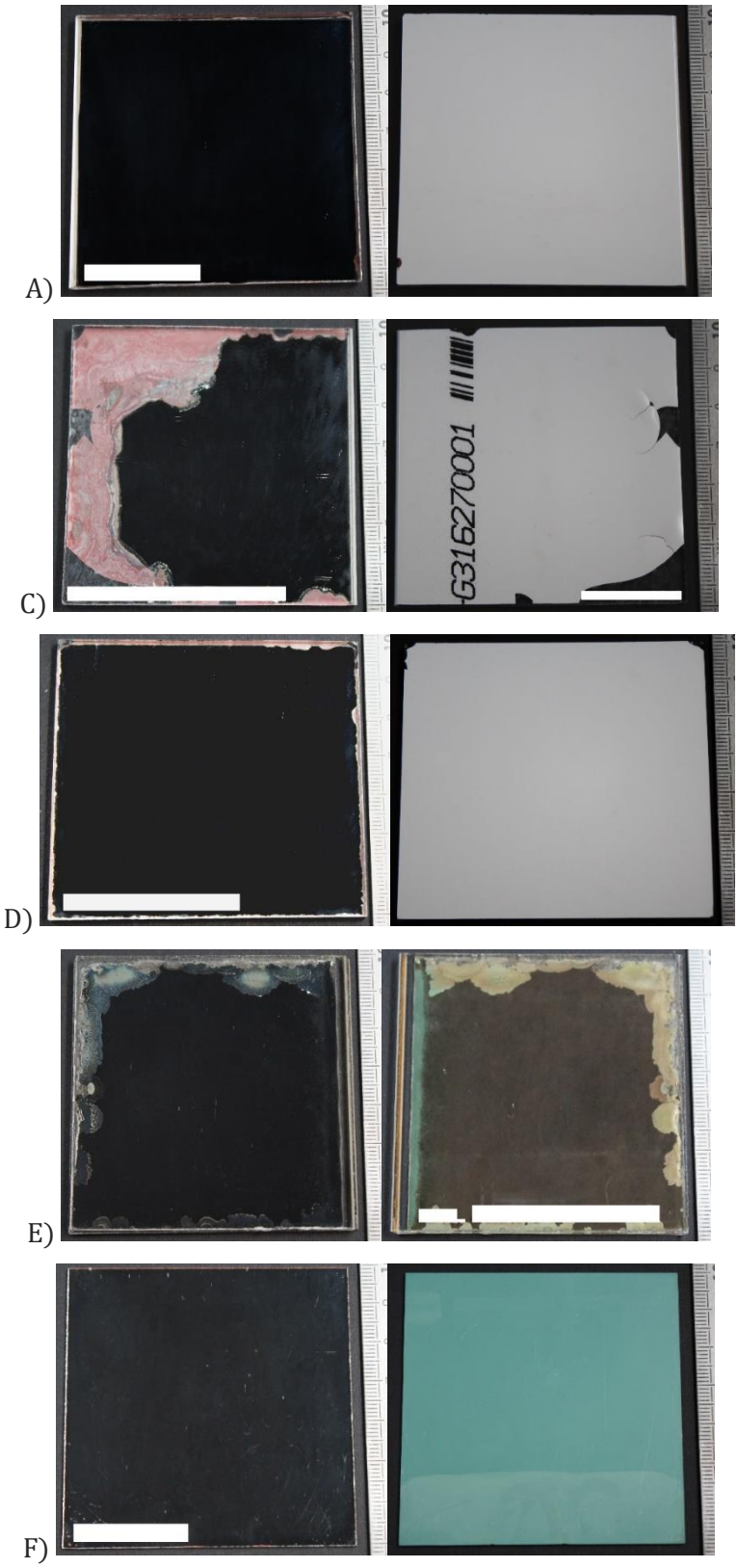


Figure IV-39 : Miroirs après A) 3640 h ; C) 3288 h ; D) 7680 h ; E) 2940 h et F) 3360 h en NSS.

Les miroirs sont corrodés par les bords dans cet essai. Ces corrosions sont minimes pour le miroir D et quasiment inexistantes pour les miroirs A et F, tandis qu'elles sont majeures pour les miroirs C et E. Pour les miroirs monolithiques, l'argent est corrodé en

premier, progressivement du bord vers le centre. Une fois qu'il a complètement disparu, la peinture n'est plus liée au verre et s'écaille.

La peinture verte du miroir F est décolorée en bas de l'échantillon. Ce phénomène est probablement dû à la présence d'eau saline qui se condense et stagne sur les échantillons, notamment en bas à cause de la gravité.

Tous les miroirs se couvrent d'un film sur le verre qui difficile à nettoyer et qui se voit parfois sur les photos, mais il ne s'agit pas d'un voile de l'argent comme pour les essais précédents, ni d'une corrosion du verre.

5.2. Réflectance spéculaire

Tous les miroirs sauf les miroirs B ont été vieillis en brouillard salin. Leur perte de réflectance au cours du temps est montrée sur la Figure IV-40. La perte de réflectance spéculaire est plutôt faible pour les miroirs monolithiques, autour de 1 % après 3000 h de test. La réflectance du miroir laminé E est stable. Ceci est en adéquation avec l'absence de dégradation visible sur l'argent au centre des échantillons.

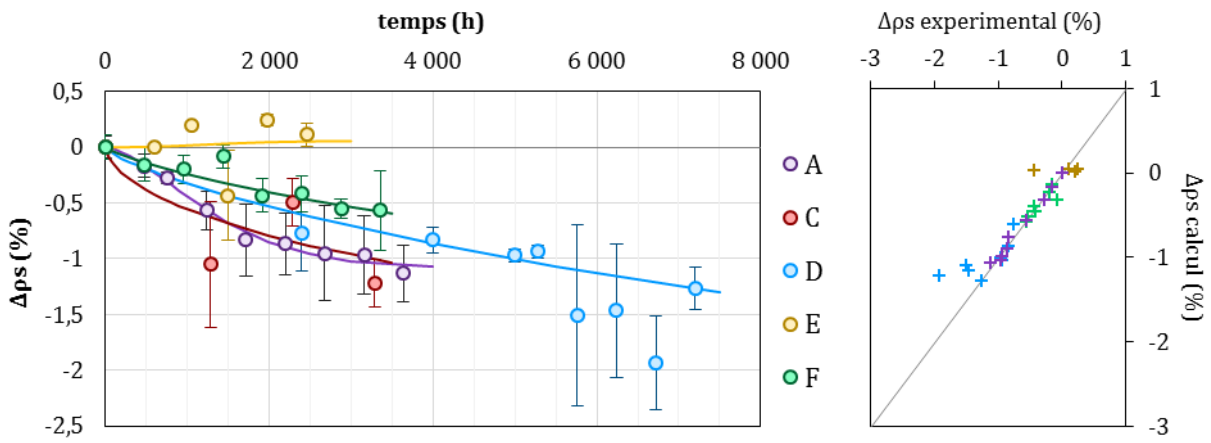


Figure IV-40 : Perte de réflectance des miroirs A, C, D, E et F lors des essais en brouillard salin (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

5.3. Colorimétrie

L'évolution de la brillance et du jaunissement au cours du temps est montrée sur la Figure IV-41. La brillance n'évolue pas pour les miroirs D et F, elle diminue un peu pour le miroir C bien que cela soit variable selon les échantillons, et elle augmente au début de l'essai pour le miroir A avant de se stabiliser. Les miroirs C et D n'ont pas d'évolution de leur couleur, mais les miroirs A et F jaunissent un peu.

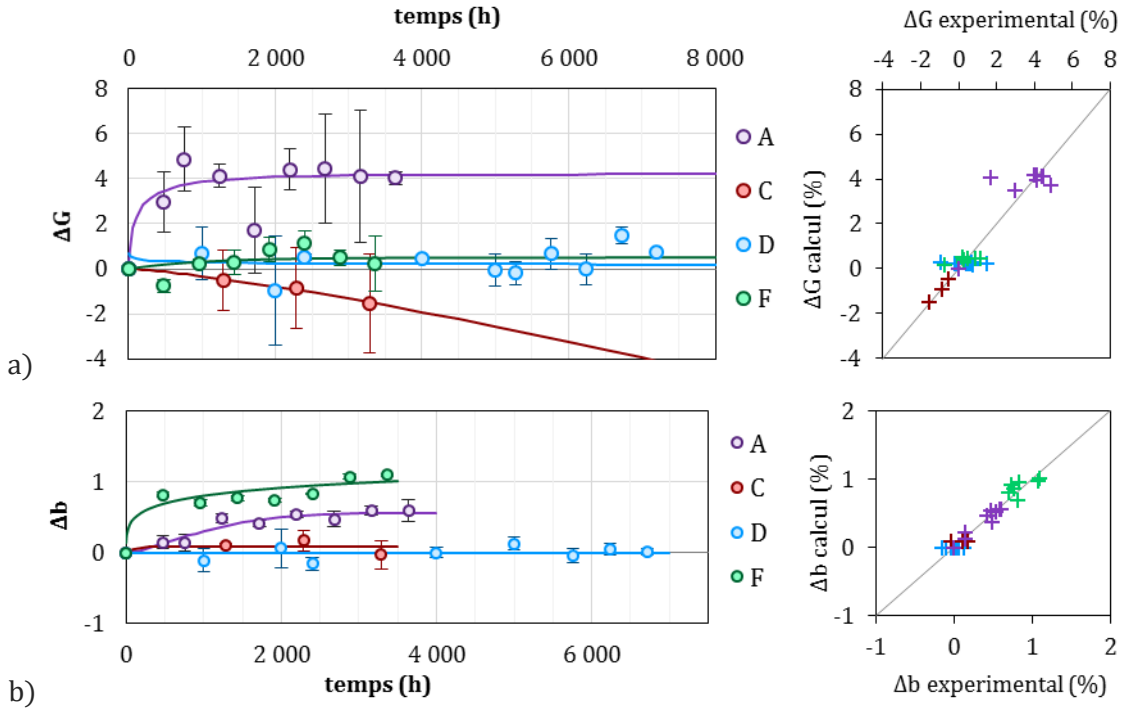


Figure IV-41 : a) Perte de brillance et b) jaunissement des miroirs C et D au cours des essais à 85°C et 85 % HR (gauche) et corrélation des points expérimentaux avec les régressions de Weibull (droite).

5.4. FTIR-ATR

Les miroirs n'ont pas été suivis par FTIR-ATR au cours du vieillissement, mais les spectres ont été enregistrés à la fin des essais et sont donnés en Annexe V.4, page 251.

Il y a peu d'évolution du spectre au cours de l'essai en brouillard salin pour les miroirs A, C et D. C'est également le cas pour la plupart de la peinture du miroir F, cependant la zone décolorée en bas de l'échantillon vue sur la Figure IV-39 F) a subit une évolution de sa composition chimique : une perte des charges $CaCO_3$, $BaSO_4$ et $PbSO_4$. Les bandes des liants sont toutefois peu dégradées.

5.5. Synthèse

L'essai en brouillard salin a été mené sur cinq des six miroirs étudiés. Il entraine peu de perte de réflectance au centre sur l'ensemble des miroirs.

Les dégradations les plus importantes sont dues à la corrosion par les bords, cependant elle ne se produit pas sur tous les modèles de miroirs. L'un des miroirs monolithiques épais, le C, et le miroir laminé E sont très attaqués par les bords découpés, en revanche leurs bords protégés ne présentent pas de dégradation. Cela signifie que sur site, ils présenteraient peu de dégradation à moins d'êtres fissurés.

Les peintures des miroirs monolithiques sont aussi assez peu dégradées, comme le montre le peu d'évolution des spectres FTIR-ATR. La protection par les bords est assurée par les peintures sur les miroirs monolithiques, et puisqu'elles jouent leur rôle, il est cohérent de conclure qu'elles résistent à cet essai.

Une tache apparait néanmoins sur le bas du miroir F, qui correspond à une zone de stagnation de l'eau salée à cause du phénomène de goutte pendante et du support

d'échantillon. L'analyse de cette zone spécifique a révélé une perte des charges qui ont été lessivées par l'eau salée.

6. Extérieurs

6.1. Observation macroscopique

Le support extérieur à PIMENT est différent de celui utilisé à INES et Cadarache, pour rappel les échantillons sont tenus par le haut. Ceci masque une bande d'environ 1 cm côté verre et 2 cm côté peinture qui n'est pas dégradée, mais provoque des rayures sur les deux faces.

Les photos du miroir A sont présentées sur la Figure IV-42.

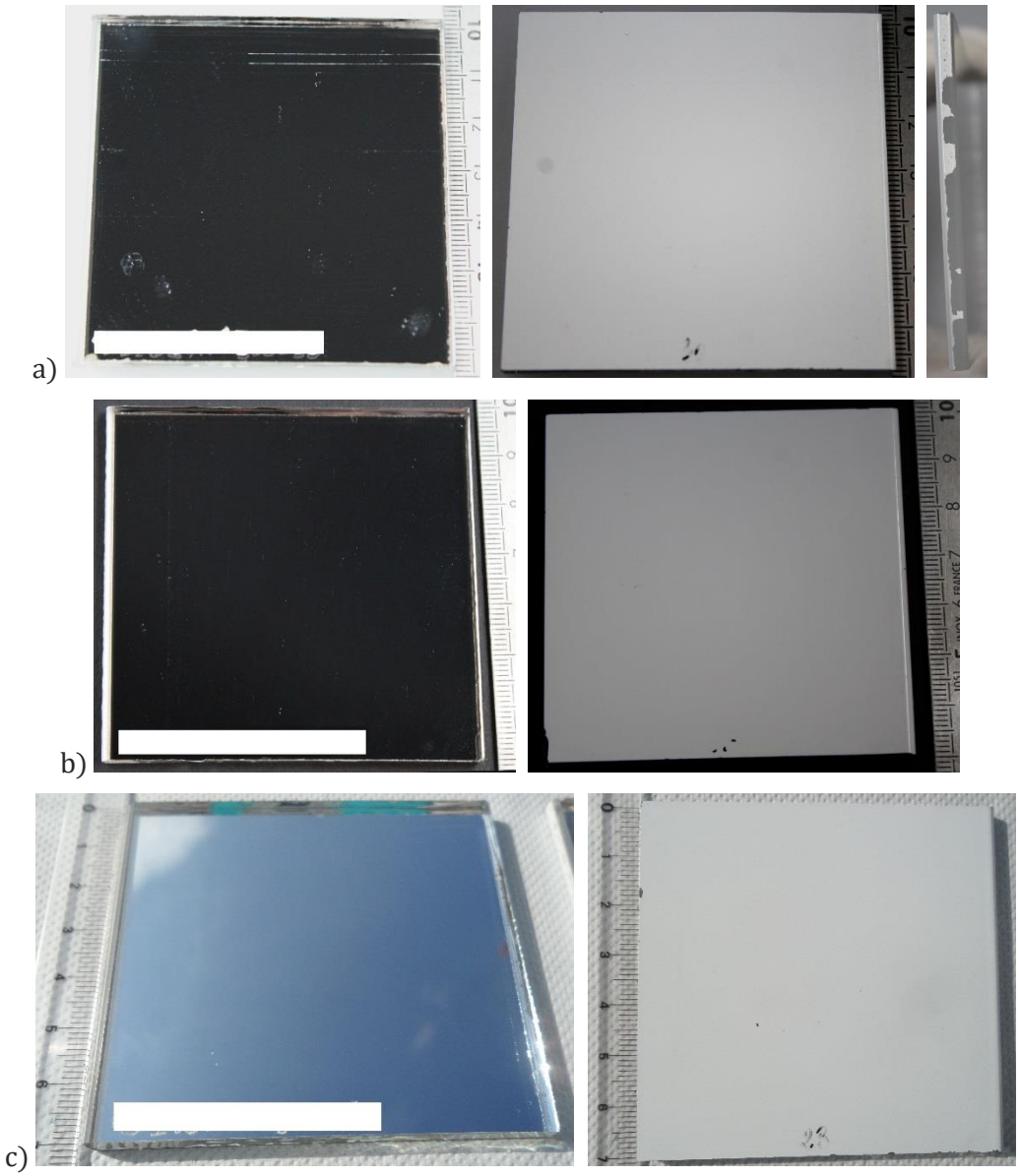


Figure IV-42 : Face avant et arrière du miroir A après a) 174 jours à PIMENT, b) 587 jours à INES et c) 581 jours à Cadarache.

La corrosion par les bords à PIMENT est faible pour le miroir A, moins de 1 mm sur les bords découpés et absente du bord protégé (à gauche sur les photos face avant et

à droite en face arrière). Le miroir A ne présente pas de dégradation sur les bords à INES et Cadarache. Aucune dégradation n'est visible au centre sur les trois sites.

Les photos du miroir C sont présentées sur la Figure IV-43. Les échantillons a) et c) n'ont pas de bord original protégé. Le bord protégé de l'échantillon b) est à gauche sur la photo face avant et à droite en face arrière.

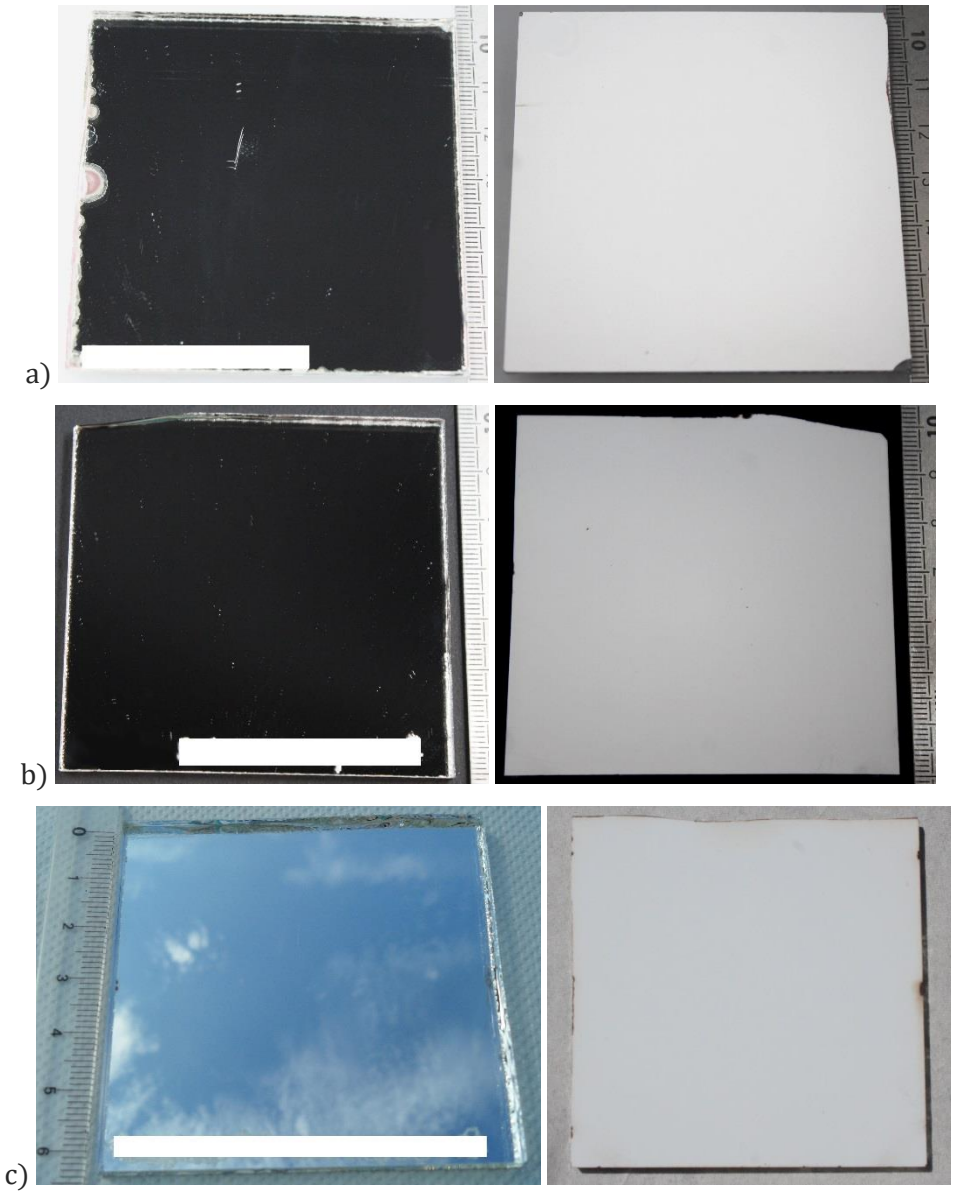


Figure IV-43 : Face avant et arrière du miroir C après a) 174 jours à PIMENT, b) 587 jours à INES et c) 581 jours à Cadarache.

Aucune dégradation n'est visible au centre du miroir C sur les trois sites. Des débuts de corrosion apparaissent le long du bord découpé à gauche et quelques-uns moins importants le long du bord en bas lors de l'exposition à PIMENT. Le bord en haut protégé par le rack ne montre pas de corrosion, et celui de droite non plus. La peinture n'est pas dégradée non plus. Un des échantillons avec un bord protégé exposé à gauche, qui n'est pas montré ici, n'a pas subi de dégradation sur son bord protégé mais des débuts de corrosion sur le bord du bas similaires à l'échantillon de la figue a).

L'exposition à INES n'a conduit à aucune dégradation des bords sur les deux faces. La face avant n'est pas dégradée à Cadarache, cependant des éclats de peinture sont visibles sur les bords droit et gauche, à la verticale pendant l'exposition.

Les photos du miroir D sont présentées sur la Figure IV-44. Les échantillons n'ont pas de bord original protégé. L'échantillon est présenté horizontalement sur la figure c), mais il est exposé verticalement avec le bord de droite sur les photos en bas.

Figure IV-44 : Face avant et arrière du miroir D après a) 174 jours à PIMENT, b) 587 jours à INES et c) 581 jours à Cadarache.

Le miroir D est corrodé de façon similaire sur ses quatre bords découpés à PIMENT, mais ne présente pas de dégradation de la face arrière. La face avant n'est pas corrodée à INES ni à Cadarache, néanmoins la peinture présente des taches sur le bord qui est exposé en bas sur le rack (à droite sur les photos b) et c) de la face arrière). Le miroir de

Cadarache présente de plus des éclats de peintures sur le bord du haut (à gauche sur la photo c) de la face arrière).

Les photos du miroir E sont présentées sur la Figure IV-45. Le bord protégé est à gauche sur les photos face avant et à droite en face arrière.

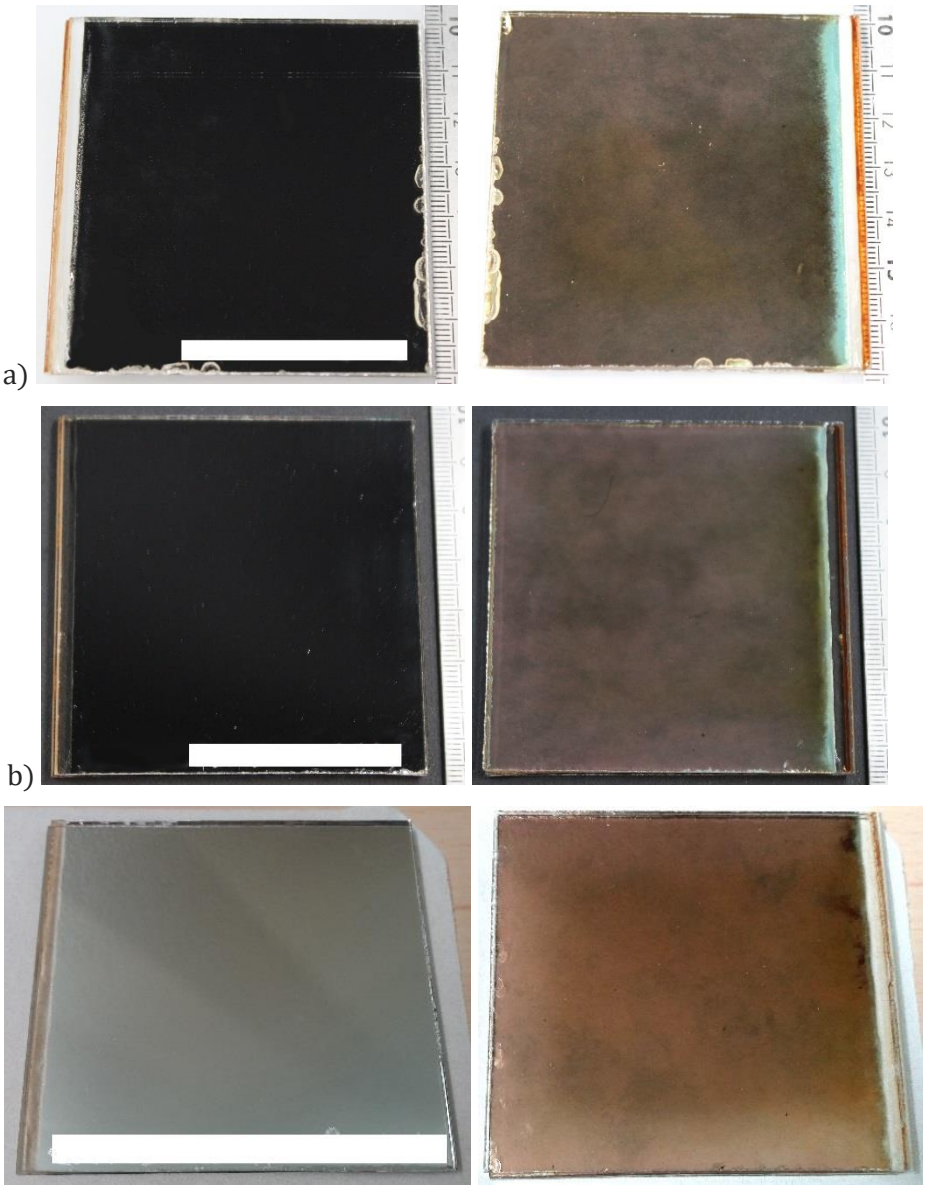


Figure IV-45 : Face avant et arrière du miroir E après a) 174 jours à PIMENT, b) 587 jours à INES et c) 581 jours à Cadarache.

Le miroir E présente des départs de corrosion à PIMENT sur les bords à droite et en bas qui sont découpés, mais pas sur le bord protégé à gauche ni celui protégé par le rack en haut. Ces dégradations sont identiques en face avant et arrière. La face avant n'est pas dégradée à INES ni à Cadarache. Les faces arrière présentent une décoloration à partir des bords découpés qui progresse vers le centre dans les trois sites d'expositions. Le bord protégé a pris à PIMENT et INES une coloration verte qui est le signe d'une corrosion du cuivre, et quelques zones sont visibles à Cadarache bien qu'encore minimes et difficiles à voir sur la photo.

Les photos du miroir B sont montrées sur la Figure IV-46. Le bord protégé du miroir a) est à droite en face avant et à gauche en face arrière.

Figure IV-46 : Face avant et arrière du miroir B après a) 174 jours à PIMENT, b) 587 jours à INES et c) 581 jours à Cadarache.

Le miroir B présente un voile sur l'argent à INES notamment, à PIMENT également mais plus léger, comme le montre la Figure IV-46 a) et b). Ce voile est aussi présent sur les échantillons de Cadarache mais il n'est pas mis en évidence par la photographie c), car le banc de photographie utilisé à INES pour prendre les photos n'est pas en place sur le site et il est difficile de prendre en photo la dégradation de l'argent sans cette installation. Ce point est en cours d'amélioration pour la suite du suivi de l'exposition à Cadarache.

Les photos du miroir F exposé à PIMENT et à INES sont montrées sur la Figure IV-47. Ce miroir n'a pas été exposé à Cadarache.

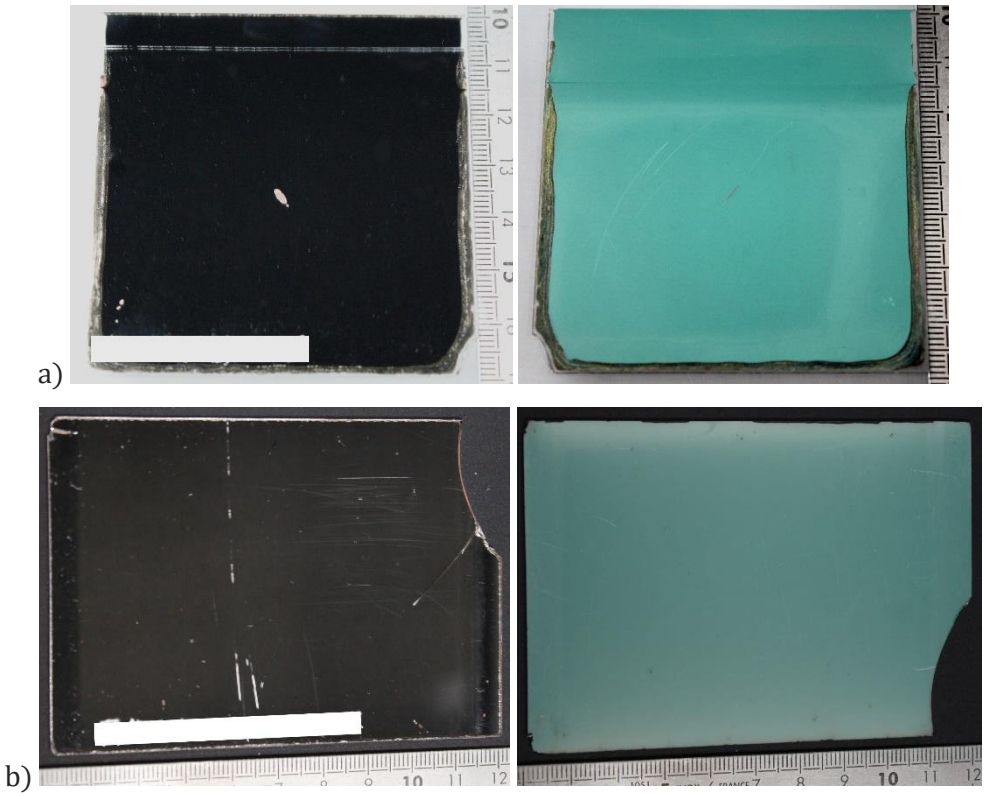


Figure IV-47 : Face avant et arrière du miroir F après a) 174 jours à PIMENT, b) 1906 jours à INES sur l'ancien support d'échantillons.

Le miroir F exposé à PIMENT est corrodé sur les bords, comme le montre la Figure IV-47 a). L'argent n'a pas complètement disparu comme pour les miroirs monolithiques épais, mais la peinture s'est quand même délaminée et écaillée dans ces zones. Des zones décolorées sont visibles près des bords, et une nette différence de la couleur globale est mise en évidence par la zone en haut protégée par le rack d'exposition, qui conserve sa couleur initiale. Le rack entraine un phénomène de goutte pendante qui décolore une bande horizontale en haut de la partie exposée de la peinture.

Le miroir F a été exposé à INES avant les autres échantillons, sur un support différent comportant une plaque en acier inoxydable masquant la face arrière. Il était posé sur deux lames métalliques aux bords permettant de surélevé l'échantillon d'environ 5 mm afin d'éviter le contact avec la plaque ; et il était tenu par un côté par une autre lame métallique masquant la zone de l'irradiance lumineuse. L'échantillon a été exposé en étant tenu alternativement par le coté droit ou gauche, ce qui se traduit par les bandes plus sombres visibles aux bords sur la Figure IV-47 b). Ce système a aussi provoqué la casse d'un coin de cet échantillon, et plusieurs des autres échantillons ont été cassés dans toute la longueur en les serrant et leur exposition n'a donc pas pu continuer. De plus, le reflet de l'irradiance sur le support métallique a provoqué une décoloration du haut et du bas de la peinture plus intense que celle de la zone au centre. Ces résultats entre autres ont conduit à la conception du nouveau support qui a permis d'exposer les échantillons reçus par la suite.

6.2. Réflectance

Ces échantillons sont exposés aux conditions climatiques extérieures sans être nettoyés régulièrement, ils sont donc recouverts de salissures au moment des mesures qui sont espacées dans le temps. Ils sont difficiles à nettoyer et cela a un impact sur la mesure de réflectance spéculaire d'un point à un autre. De plus, ces mesures sont faites sur différents sites au cours d'une longue période dans le temps, différents opérateurs ont par conséquent contribué au suivi des échantillons et cela a aussi un impact sur les résultats des mesures. Ainsi les points sont dispersés entre $1 \geq \Delta\rho_s \geq -1$; donc tant que la perte de réflectance spéculaire ne dépasse pas 1 %, on ne peut pas conclure à une dégradation. Les mesures sont représentées en fonction des dates de mesures sur la Figure IV-48.

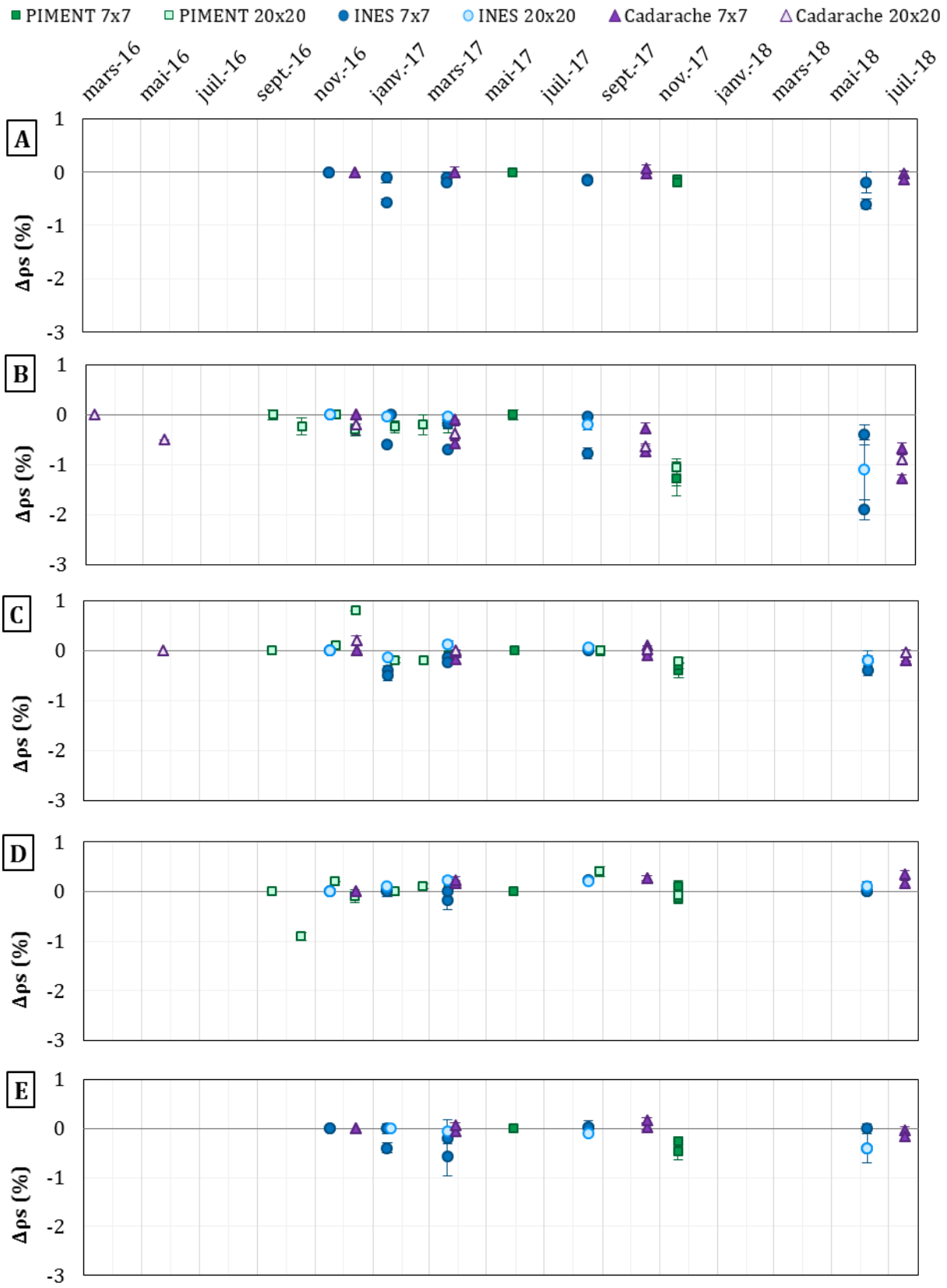


Figure IV-48 : Perte de réflectance spéculaire des miroirs A à E lors des expositions extérieures.

Les miroirs A, C, D et E n'ont pas subi de dégradation significative sur la durée d'exposition sur tous les sites. Le miroir B en revanche a commencé à se dégrader sur les trois sites, même si la perte de réflectance reste faible. L'un des petits échantillons est

plus dégradé que l'autre et que le grand à INES, ce qui est dû à la disparité de ce lot de miroir constatée tout au long des essais. À PIMENT et Cadarache, les grands échantillons ont été exposés avant les petits, alors qu'ils ont été exposés en même temps à INES. Or, la dégradation a lieu aux mêmes dates de mesures, indépendamment du temps passé. Par exemple, la réflectance spéculaire de tous les échantillons de PIMENT a diminué de plus de 1 % lors de la mesure en novembre 2017. Or à cette date, le miroir 20x20 cm² était exposé depuis 14 mois contre seulement 6 mois pour les petits échantillons, et la réflectance du miroir 20x20 cm² était stable entre septembre 2016 et mai 2017. Ce phénomène indique que les miroirs sont dégradés soit par un évènement climatique particulier, soit par les conditions météorologiques spécifiques à cette période de l'année. Une analyse détaillée des conditions météorologiques durant l'exposition serait nécessaire pour déterminer quel facteur de stress est majoritairement responsable de la dégradation. Néanmoins pour établir des corrélations fiables avec les données météorologiques, il faut également une dégradation plus marquée pour obtenir l'allure de la perte de réflectance.

Le miroir F est l'un des premiers à avoir été exposé à l'INES en 2011. Il n'a pas pu être exposé de manière continue car il est régulièrement resté au laboratoire pour les mesures pendant plusieurs semaines avant d'être réexposé, et une interruption de plus d'un an a eu lieu suite au départ d'un opérateur en 2014, avant qu'il ne soit réexposé au début de cette thèse fin 2015. La représentation par date n'était ainsi pas judicieuse pour ce miroir, et donc la perte de réflectance spéculaire a été représentée en fonction du temps passé en extérieur uniquement sur la Figure IV-49.

Ce miroir a été exposé en même temps que les autres à PIMENT et ne présente pas de dégradation. Il n'a pas été exposé à Cadarache.

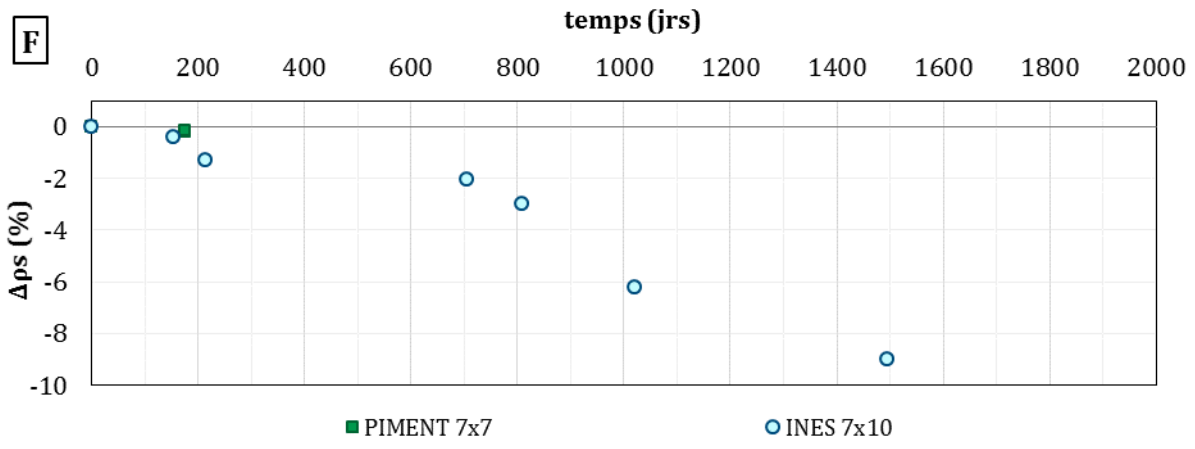


Figure IV-49 : Perte de réflectance spéculaire du miroirs F lors des expositions extérieures à INES et PIMENT.

6.3. FTIR-ATR

Les spectres FTIR-ATR ont été enregistrés régulièrement sur les miroirs exposés à l'INES, et au bout de 6 mois sur les miroirs exposés à PIMENT. Ils n'ont pas été enregistrés sur les échantillons situés à Cadarache car l'instrument n'est pas disponible sur place. Ils sont donnés en Annexe V.5, page 252.

À PIMENT, les peintures des miroirs A et B sont très peu dégradées, et les spectres aux bords étant identiques à ceux du centre, ils n'ont pas été ajoutés sur la figure.

Pour le miroir A à PIMENT, nous pouvons noter l'augmentation de l'absorbance à 1625 cm^{-1}, qui se retrouve sur le spectre à INES avec l'apparition d'un pic au cours du temps. La diminution des bandes à 1460 et 1080 cm^{-1} survient aussi sur les deux sites.

Les modifications notables pour le miroir B sont la diminution des bandes à 1680, 1650, 1525 et 1120 cm^{-1}, l'augmentation de la bande à 1720 cm^{-1} ainsi qu'une perte du TiO_2. Elles adviennent sur les deux sites.

Les peintures des miroirs C, D et F présentes des différences notables entre le centre et le bord des échantillons pour les expositions à PIMENT, ce qui est cohérent avec la corrosion par les bords observée.

La dégradation du miroir C au centre est similaire à INES et à PIMENT. La cinétique enregistrée à INES montre qu'elle a lieu dès le début de l'exposition puis se stabilise. Les bandes du $BaSO_4$ et du $PbSO_4$ diminuent, ce qui indique qu'au moins une de ces charges est en partie perdue, et notamment aux bords où la diminution est plus importante. Les bandes des liants entre 1650 et 1450 cm^{-1} sont dégradés pour laisser place à un seul pic à 1525 cm^{-1}, de plus la bande à 1720 cm^{-1} diminue tandis que celle à 1650 cm^{-1} gagne en intensité et celui à 1430 cm^{-1} reste intacte, ce qui laisse penser que la mélamine n'est pas impactée et que son spectre est mis en avant par la dégradation des autres liants.

Le miroir D est très peu dégradé au centre lors de l'exposition à PIMENT, tandis que les bandes du $BaSO_4$ et du $PbSO_4$ aux bords diminuent, ce qui indique qu'au moins une de ces charges est en partie perdue, ainsi que le TiO_2. Les mêmes charges sont aussi perdues à INES, mais moins rapidement.

L'allure de la dégradation de la peinture verte du miroir F est la même à INES et à PIMENT, par contre elle a atteint un niveau plus élevé à INES du fait du temps d'exposition beaucoup plus long : 1906 jours à INES contre 174 jours à PIMENT. Une partie des liaisons des liants est rompue, ce qui entraine une diminution des bandes associées mais pas leur disparition complète. Les charges $CaCO_3, BaSO_4, PbSO_4$ sont perdues quasiment en totalité aux bords et en partie au centre. Le talc est toujours retenu dans la peinture.

6.4. Synthèse

Malgré leurs durées non négligeables, les temps d'exposition atteints sont encore très courts pour du vieillissement extérieur, considérant que les miroirs sont conçus pour durer 30 ans sur site. Les dégradations observées ne sont par conséquent pas très importantes, mais elles permettent tout de même de dresser des premières conclusions.

Aucune dégradation n'est visible au centre des échantillons sur les trois sites. En revanche, ils sont tous corrodés par les bords découpés à PIMENT mais pas sur les autres sites. Il est donc possible que cela soit dû à l'atmosphère saline qui n'est présente ni à Cadarache ni à INES.

Les miroirs A, C, D et E n'ont pas perdu en réflectance spéculaire au cours des expositions. Le miroir B a commencé à se dégrader sur les trois sites, et le miroir F qui

est exposé à INES depuis beaucoup plus longtemps a perdu en réflectance significativement.

Bien que la plupart des miroirs n'ait pas perdu en réflectance, des modifications surviennent sur les peintures externes. À PIMENT, les dégradations sont généralement plus élevées aux bords qu'au centre. Il se produit à la fois une dégradation des liants et une perte de certaines charges, bien qu'il existe des différences de comportement entre les miroirs qui ont été discutées au cas par cas au paragraphe précédent.

7. Corrélations entre les vieillissements accélérés – extérieurs

Selon la méthodologie de prédiction de la durée de vie détaillée au chapitre II, les vieillissements accélérés doivent être corrélés à des essais en extérieur pour évaluer la représentativité des tests. [83] Ce paragraphe vise donc à établir des premières corrélations entre les essais accélérés qui ont été menés au cours de cette thèse et les expositions extérieures sur les sites de PIMENT (Saint-Pierre de la Réunion), INES (Le Bourget-du-Lac) et Cadarache. Les interprétations sont toutefois limitées par la faible dégradation obtenue en extérieur, comme mentionné au paragraphe 6, ainsi que par la liste des facteurs de stress étudiés qui n'est pas exhaustive.

Les temps d'expositions extérieures sont encore trop courts pour mener à des pertes de réflectances significatives dans la plupart des cas. Le miroir B a toutefois commencé à se dégrader sur les trois sites, mais seulement avec $\Delta\rho_s \geq -2\ \%$; ainsi que le miroir F qui est exposé depuis beaucoup plus longtemps à l'INES, mais avec un support différent qui a impacté les dégradations. Nous ne pouvons donc pas encore comparer l'allure de la perte de réflectance avec celles observées en essais accélérés.

Les miroirs exposés à PIMENT présentent des corrosions par les bords découpés qui ont la même allure que celles observées dans l'essai de brouillard salin. Les miroirs A, C, E et F ont été exposés plus longtemps à PIMENT qu'en brouillard salin. Néanmoins, le niveau de dégradation n'est pas le même, et nous ne pouvons pas conclure quant à l'exposition la plus agressive car cela dépend des types de miroirs. En effet, les miroirs A et F ont été davantage corrodés à PIMENT, tandis que les miroirs C et E ont subi une corrosion plus forte dans l'essai de brouillard salin malgré le temps plus court. Le miroir D a été exposé plus longtemps en brouillard salin qu'à PIMENT alors que la dégradation est plus importante à PIMENT.

La dispersion de ces résultats provient certainement du fait que les conditions météorologiques sont variables à PIMENT, et donc le niveau des facteurs de stress n'est pas toujours le même ni dans les mêmes proportions entre les stresses présents, contrairement à l'essai en conditions contrôlées. Or les miroirs n'ont pas tous la même sensibilité à chaque stress présent sur site, comme l'ont montré les essais accélérés avec les facteurs de stress pris individuellement. Il semble donc cohérent que leurs cinétiques de dégradation sur site soient différentes et liées à la variation des conditions climatiques. Nous pouvons en conclure que le brouillard salin est nécessaire à la corrosion par les bords, qui ne s'observe pas dans les autres essais ni sur les sites de Cadarache et INES, mais que la cinétique de corrosion est en revanche dépendante d'autres facteurs de stress. Pour les identifier, il faudrait d'une part effectuer une analyse complète du microclimat sur le site, et d'autre part mettre en place des essais alternant

le brouillard salin avec un autre stress, par exemple l'irradiance, pour observer les synergies éventuelles.

Des corrosions par les bords ont également eu lieu dans les essais en chaleur humide, toutefois ce phénomène ne survient que dans les enceintes soupçonnées d'être contaminées à l'acide acétique. De plus, les zones corrodées des miroirs monolithiques sont dorées, alors que l'exposition à PIMENT conduit à une disparition de l'argent qui laisse voir la peinture rouge par la face avant, comme en brouillard salin. Cet essai a donc été écarté des conclusions précédentes.

La peinture verte du miroir F a été décolorée légèrement au centre et fortement sur les bords à PIMENT. Cette dégradation est similaire à celle observée en brouillard salin, où la zone en bas de l'échantillon est plus décolorée que celle au centre et en haut. Au-delà de la modification de l'aspect, la dégradation a été caractérisée par FTIR-ATR et les spectres sont semblables. Quelques bandes de vibration attribuées aux liants ne se dégradent pas en brouillard salin, par contre leur variation à PIMENT est similaire à celle qui survient lors de l'exposition de la peinture à l'irradiance et a donc été attribuée à ce facteur de stress. En se basant sur ces éléments, la dégradation des bords semble donc provoquée par la stagnation de l'eau saline dans les deux cas. Cependant, cette dégradation survient aussi sur le miroir exposé à l'INES, où il n'y a pas d'atmosphère saline, au bord comme au centre de l'échantillon. Dans ce cas, l'espace de quelques millimètres entre le rack d'exposition et l'échantillon est propice à la rétention d'eau par capillarité. Elle est donc probablement responsable de cette dégradation globale, en synergie avec l'irradiance qui se reflète sur les bords, ce qui explique leur dégradation plus avancée et la diminution de certaines bandes qui ne survient pas en brouillard salin. En conclusion, le sel présent dans l'eau stagnante joue peut-être un rôle dans la cinétique de dégradation, mais c'est avant tout la présence d'eau liquide qui provoque la décoloration et les modifications physico-chimiques de la peinture verte.

Les dégradations observées par FTIR-ATR sur la peinture du miroir A en extérieur peuvent être corrélées avec les spectres en température, en irradiance et en brouillard salin, ou plutôt comme précédemment avec la présence d'eau liquide.

Les modifications du spectre du miroir B en extérieur sont semblables à celles obtenues en température. Comme ce miroir n'a pas été vieilli en brouillard salin, on ne peut pas conclure quant à l'impact de l'eau liquide sur le vieillissement extérieur.

Les miroirs C et D n'ont pas été vieillis en irradiance et leurs spectres en température n'ont pas été enregistrés, ce qui limite l'interprétation des facteurs de stress responsables des dégradations observées en extérieur. Nous pouvons cependant constater que les spectres obtenus après le vieillissement en chaleur humide ne correspondent pas à ceux des expositions extérieures. Ceci montre que ce test n'engendre pas les mêmes dégradations dans la peinture, autrement dit, qu'il provoque un mécanisme de dégradation non représentatif des dégradations sur site. La diminution des bandes entre 1200 et 1000 cm^{-1} du miroir C est similaire à celle observée en brouillard salin, mais les variations importantes qui se produisent entre 1600 et 1450 cm^{-1} ne sont pas reproduites par cet essai et sont donc engendrées par un autre stress. En revanche pour le miroir D, les pertes de $BaSO_4$ et de TiO_2 observées en extérieur sont bien reproduites par le test en brouillard salin. Un vieillissement sous

irradiance de ces miroirs sera nécessaire pour conclure avec plus de certitudes quant à l'origine des dégradations observées.

8. Comparaison des résultats à la littérature

Les dégradations observées dans la littérature ainsi que les éventuels mécanismes associés ont été recensés au paragraphe 3 du chapitre II. Les résultats obtenus dans le cadre de notre étude expérimentale ont donc été comparés à ces travaux. Cette comparaison est néanmoins limitée par le fait que les miroirs étudiés ne soient pas les mêmes, ou du moins qu'ils ne puissent pas être identifiés à cause des clauses de confidentialité convenues avec les fabricants. De plus, les essais utilisés par les laboratoires étudiant la durabilité des miroirs sont souvent des cycles basés sur des normes, comme ils ont été détaillés au paragraphe 2 du chapitre II ; ils ne sont donc pas directement comparables aux conditions constantes utilisées dans cette étude.

Les essais à température constante ne sont pas menés dans les études actuelles qui par ailleurs emploient des conditions incluant une température élevée. [121] Or, ces essais ont conduit à des pertes de réflectance et à des dégradations de la peinture propres à ce facteur de stress, qui pourraient être attribuées par erreur à d'autres facteurs sans ces essais.

Les essais sous irradiance ont confirmé l'importance de ce facteur de stress pour les miroirs déjà montrée dans la littérature. [25,90,138] En particulier, l'irradiance UV dégrade rapidement les peintures lorsqu'elles y sont exposées directement. [56] Ces essais ont aussi mis en avant l'importance du contrôle de la température, puisque les dégradations lors des expositions en face avant sont majoritairement attribuées à l'augmentation de la température entraînée par les fortes irradiances utilisées. Ce phénomène se produit également en extérieur, l'irradiance chauffe les miroirs. Les corrélations directes entre les mesures d'irradiance et les dégradations observées doivent donc être établies avec précaution, en prenant en compte les mesures de température, et plus particulièrement des mesures effectuées sur les échantillons (voir le 5.1.3).

Les essais en chaleur humide ont conduit à des dégradations importantes non représentatives des expositions extérieures. Bien que ce type d'essai soit toujours proposé dans la prénorme, [121] sa pertinence est également discutée dans la littérature. [122,138,145-147]

Les essais en brouillard salin sont parmi les plus utilisés dans la littérature et font aussi partis de la prénorme [121]. La perte de charges des zones dégradées par la rétention d'eau est en accord avec les résultats de la littérature, [128,129] qui avaient proposé un mécanisme de dissolution du carbonate de calcium.

L a corrosion par les bords suivie de la délamination des couches de peinture observée à PIMENT et en brouillard salin est cohérente avec les résultats de la littérature [125,128,129]. Notamment, des miroirs exposés en bord de mer à Newcastle (Australie) [14,135] et à Temara [139] présentent les mêmes types de dégradations. De plus, les dégradations observées au cours des essais extérieurs sur les trois sites d'exposition et dans l'essai en brouillard salin ont été attribuées en partie à la présence d'eau liquide, un facteur de stress qui a également été mis en avant dans la littérature.

Les changements dans la peinture verte à PIMENT ont été attribués à la fois au à l'eau liquide et à l'irradiance, comme le jaunissement de la peinture blanche des miroirs exposés à Temara. [139]

Pour conclure cette comparaison, les dégradations obtenues au cours de ce travail sont en cohérence avec les essais similaires publiés dans la littérature. Les essais en température constante et sous irradiance en face arrière, qui n'ont à notre connaissance jamais été réalisés pour étudier la durabilité des miroirs, ont amené un nouvel angle de réflexion pour étudier les mécanismes de dégradation en jeu dans les dégradations sur les sites extérieurs.

9. Conclusions générales

Six types de miroirs commerciaux ont été soumis aux principaux facteurs de stress identifiés dans la littérature, c'est-à-dire la température, l'irradiance, l'humidité et le brouillard salin. La dégradation de la propriété fonctionnelle de l'argent a été quantifiée tout au long des essais par la mesure de réflectance spéculaire à 660 nm. L'aspect général des échantillons a été observé et photographié afin d'étudier notamment la dégradation par les bords qui n'est pas prise en compte dans la mesure de réflectance spéculaire. Les évolutions de la peinture externe des miroirs monolithiques ont été mise en évidence d'une part par son aspect, caractérisé par colorimétrie, et d'autre part par sa composition et sa structure, caractérisées par spectroscopie FTIR-ATR.

L'obtention d'échantillons auprès des fabricants est une tâche complexe, donc en pratique les échantillons de miroirs n'ont pas été obtenus en même temps ni en quantité suffisante pour effectuer tous les essais. C'est pourquoi l'ensemble des miroirs n'a pas été vieilli dans tous les essais ni dans les mêmes, en fonction du stock disponible au moment du démarrage d'une campagne expérimentale. Au final, 7 couples miroirs/conditions n'ont pas été testés sur les 36 possibles.

L'utilisation de plusieurs modèles d'enceintes pour mener les essais en parallèle a mis en avant des problèmes liés aux différences dans la conception des équipements pour les essais d'irradiance, en particulier au niveau de la régulation de la température des échantillons. D'autre part, les enceintes utilisées doivent être situées dans une atmosphère de laboratoire contrôlée aussi propre que possible, et les échantillons testés doivent également être sélectionnés pour éviter de contaminer les équipements. Ces deux points sont importants afin de limiter le risque que des polluants entraînent des dégradations non contrôlées ni représentatives des conditions fixées au départ.

Une appréciation qualitative de la résistance aux essais a été attribuée à chaque miroir par caractérisation en évaluant la dégradation de l'aspect générale, la perte de réflectance spéculaire de l'argent ainsi que la variation colorimétrique et structurelle de la peinture des miroirs monolithiques. Ces appréciations sont données dans le Tableau IV-2. Une appréciation globale basée sur cette analyse et sur les résultats expérimentaux a ensuite été attribuée à chaque miroir pour chaque essai dans le Tableau IV-3, mais elle n'est pas une moyenne arithmétique des valeurs précédentes.

Une appréciation de 1 (verte) signifie que le miroir résiste bien à l'essai, il est peu dégradé ou la dégradation apparait sur un temps long. Une appréciation de 2 (orange) indique que le miroir résiste moyennement à l'essai, les dégradations sont significatives

sans être catastrophiques. Une appréciation de 3 (rouge) signale que le miroir ne résiste pas au test, il est très dégradé ou il a subi une dégradation en peu de temps. Les miroirs qui n'ont pas été testés dans ces essais ou si la caractérisation n'a pas été faite sont signalés par un « x ». Des points d'interrogation ont été attribués au miroir B en température car les résultats sont trop dispersés entre les échantillons pour conclure.

Tableau IV-2 : Appréciation qualitative de la tenue des miroirs aux essais par analyse. 1 (vert) = bon ; 2 (orange) = moyen ; 3 (rouge) = mauvais ; x = non testé ; ? = trop dispersé.

essai	miroir	A	B	C	D	E	F
Température	Aspect	3	?	2	2	3	1
	Réflectance spéculaire	2	?	2	1	1	1
	Colorimétrie	3	2	2	1	x	1
	FTIR-ATR	2	2	x	x	x	x
Irradiance face avant	Aspect	2	2	x	x	3	2
	Réflectance spéculaire	2	3	x	x	1	1
	Colorimétrie	1	2	x	x	x	2
	FTIR-ATR	1	1	x	x	x	1
Irradiance face arrière	Aspect	3	2	x	x	3	2
	Réflectance spéculaire	2	3	x	x	1	1
	Colorimétrie	2	2	x	x	x	3
	FTIR-ATR	3	3	x	x	x	3
Chaleur humide	Aspect	x	x	2	3	3	2
	Réflectance spéculaire	x	x	3	3	2	1
	Colorimétrie	x	x	3	1	x	x
	FTIR-ATR	x	x	3	2	x	2
Brouillard salin	Aspect	1	x	3	1	2	2
	Réflectance spéculaire	2	x	2	2	1	2
	Colorimétrie	2	x	1	1	x	1
	FTIR-ATR	1	x	1	1	x	2
PIMENT	Aspect	2	2	2	2	2	2
	Réflectance spéculaire	1	2	1	1	1	1
	FTIR-ATR	1	2	3	2	x	3
INES	Aspect	1	2	1	1	2	3
	Réflectance spéculaire	1	2	1	1	1	3
	FTIR-ATR	2	2	3	2	x	3
Cadarache	Aspect	1	2	2	2	2	x
	Réflectance spéculaire	1	2	1	1	1	x
	FTIR-ATR	x	x	x	x	x	x

Tableau IV-3 : Appréciation qualitative globale de la tenue des miroirs aux essais.
1 (vert) = bon ; 2 (orange) = moyen ; 3 (rouge) = mauvais ; x = non testé ; ? = trop dispersé.

essai \ miroir	A	B	C	D	E	F
Température	2	?	2	1	1	1
Irradiance face avant	2	2	x	x	2	1
Irradiance face arrière	3	3	x	x	2	3
Chaleur humide	x	x	3	3	2	2
Brouillard salin	2	x	2	2	2	2
Extérieur	1	2	2	2	2	3

Ces deux tableaux montrent que les essais en irradiance de la face arrière et en chaleur humide sont les plus agressifs pour les miroirs. Ce résultat est cohérent car l'irradiance UV est le premier facteur de stress pour les peintures et la pertinence de l'essai en chaleur humide est discutée dans la littérature.

Au contraire, l'irradiance avec une exposition en face avant est réfléchie en quasi-totalité par les miroirs et détériore peu l'argent. Les dégradations observées dans ces essais sont finalement davantage provoquées par la température, d'où l'importance d'effectuer des essais à température constante pour isoler son impact.

Les expositions en extérieur, bien qu'encore courtes compte tenu de la durée de vie attendue des miroirs, ont permis des premières corrélations avec les essais accélérés. En particulier, l'essai en chaleur humide entraine des dégradations non représentatives, une conclusion déjà soulignée dans la littérature.

Les types de dégradations obtenus en brouillard salin et en extérieur, notamment à PIMENT, sont cohérents avec les résultats publiés dans la littérature pour cet essai accéléré et des expositions en bord de mer. Pour compléter ces corrélations, des analyses supplémentaires au niveau des matériaux seraient nécessaires, en particulier pour confirmer ou infirmer la présence de chlorures ou de sulfates d'argent observés dans la littérature pour les expositions proches de villes ou d'industries.

Bien que l'eau liquide n'ait pas été directement étudiée dans ce travail, son effet a été déduit des comparaisons entre les dégradations en brouillard salin, où les dégradations sont majeures lorsque l'eau saline stagne sur les échantillons, et celles obtenues à l'INES et Cadarache, où des zones de rétention d'eau ont également été observées mais sans présence de sel du fait de la localisation des sites. Cette hypothèse est renforcée par les multiples résultats de la littérature qui mettent en avant son impact sur la corrosion, en particulier car elle permet le transport des ions nécessaires à la réaction.

L'un des objectifs lors de la conception des plans expérimentaux de ce travail était de déterminer les paramètres cinétiques propres aux miroirs des modèles identifiés dans la littérature. Les pertes de réflectance obtenues en température et en chaleur humide sont suffisantes pour appliquer cette démarche dans le cas de plusieurs miroirs, et elle fera donc l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V

Modélisation

Ce chapitre est consacré dans une première partie au calcul des paramètres cinétiques suivant certains des modèles présentés dans le chapitre II, sur la base des résultats expérimentaux de vieillissement sur les miroirs exposés au chapitre IV.

Plusieurs sites ont été choisis pour appliquer la méthode de prédiction de la durée de vie et sont présentés dans une seconde partie. Les niveaux de stress ont été calculés à partir des données météorologiques en utilisant des grandeurs effectives plutôt que moyennes. La définition de ces grandeurs ainsi que le moyen de les calculer sont détaillés pour chaque facteur de stress.

Finalement, les résultats obtenus dans ces deux parties ont été utilisés pour calculer les facteurs d'accélération des essais par rapport aux sites sélectionnés, pour des gammes de paramètres cinétiques incluant les paramètres déterminés pour les miroirs.

1. Détermination des paramètres cinétiques

1.1. Énergie d'activation

L'effet de la température peut-être modélisé par la relation d'Arrhenius. Les essais menés précédemment ont permis d'établir la représentation d'Arrhenius, qui est basée sur l'équation (42) obtenue à partir de la relation d'Arrhenius.

$$ln(t_t) = \frac{E_a}{R}.\frac{1}{T_t} + ln(t_s) - \frac{E_a}{R.T_s} \qquad (42)$$

Les points expérimentaux sont dispersés pour certaines courbes. Ceci est dû aux variations entre échantillons d'une part, en particulier pour les fortes températures. D'autre part, les miroirs C et D à 70, 85 et 100°C ont été mesurés avec l'ARTA et non avec le D&S car l'appareil n'a été acquis par le laboratoire qu'après le début des essais, et les mesures ARTA montrent une plus grande incertitude au cours du suivi.

Les courbes moyennes avec les écarts types ont été présentées au chapitre IV, et la Figure V-1 présentée ci-dessous illustre la démarche pour le miroir C avec tous les points expérimentaux donnés à titre d'exemple.

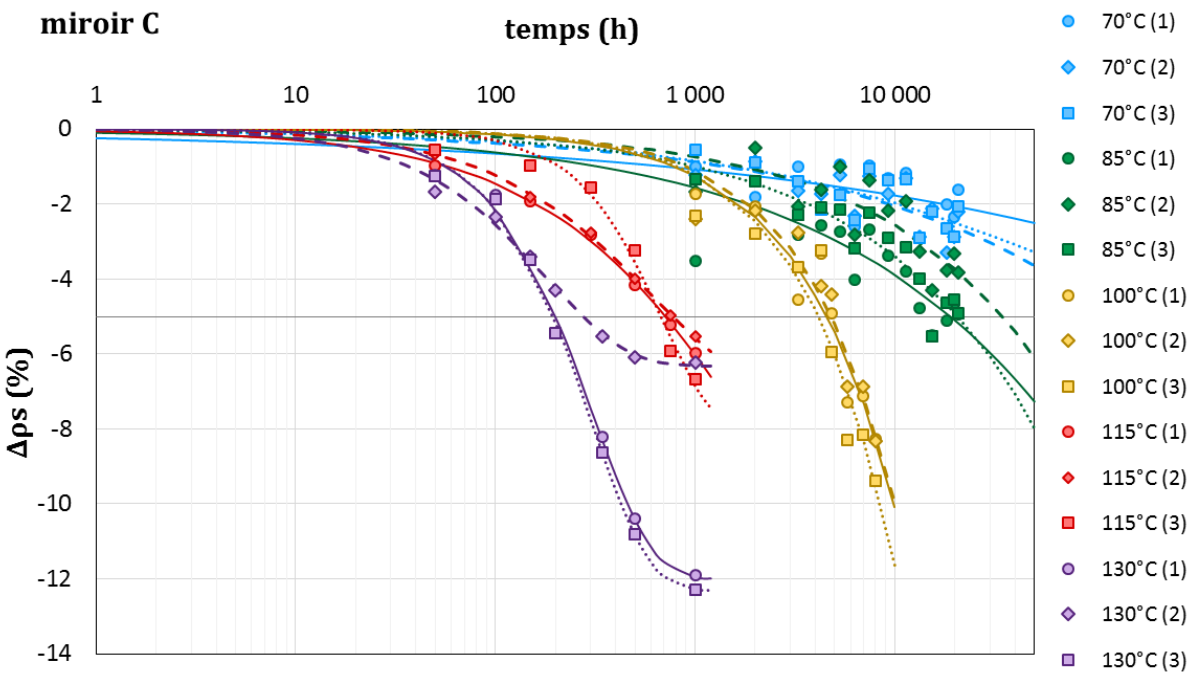


Figure V-1 : Perte de réflectance du miroir C avec tous les points expérimentaux et les courbes de Weibull pour l'interpolation de chaque miroir.

La représentation d'Arrhenius est établie en déterminant le temps d'essai nécessaire pour atteindre un critère de performance défini, dans ce cas une perte de réflectance donnée. Ce critère n'intervient pas dans la suite de la démarche et donc la détermination de E_a devrait être indépendante du critère choisi. Le temps de test a été déterminé à partir de l'intersection des courbes de Weibull avec deux critères pour vérifier cette indépendance : -2 % et -5 %. La moyenne des trois temps de test obtenus avec les trois échantillons dans chaque essai a ensuite été calculée ainsi que l'écart type entre ces valeurs, et utilisée pour la représentation d'Arrhenius avec ces deux critères, ce qui est donnée sur la Figure V-2 (figure de gauche). La pente n'est pas la même dans les deux cas car les résultats des essais à 70°C et 85°C sont très dispersés, ce qui conduit à E_a = 98 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = - 2 % et à E_a = 149 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = - 5 %. En effet, les dégradations sont lentes ; de nombreux points de mesures sont autour de -2 % et donc le temps de test correspondant s'étend sur une large gamme. Même si les mesures étaient moins dispersées, il serait difficile d'évaluer une valeur précise du temps de test nécessaire pour atteindre un critère donné. De plus, l'essai à 70°C atteint au plus $\Delta\rho_s$ = - 3 %, et donc la valeur pour un critère de - 5 % est très dépendante de l'extrapolation de la courbe de Weibull. Or, si l'équation permet d'interpoler les courbes de manière satisfaisante, ce n'est pas toujours le cas pour l'extrapolation qui peut avoir un comportement déviant de la réalité.

La représentation a été donc établie en tenant compte uniquement des points les mieux définis, sur la Figure V-2 (figure de droite). Cette fois, les droites sont quasiment parallèles et conduisent à E_a = 125 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = -2 % et à E_a = 126 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = -5 %. Ces valeurs sont très proches et montrent que la détermination de l'énergie d'activation s'affranchit du critère de performance lorsque les points sont suffisamment précis. On peut toutefois noter que les écarts types sont faibles pour les essais à 100, 115

et 130°C alors que les courbes de Weibull présentent des écarts entre elles ; la représentation d'Arrhenius reste donc fiable malgré une certaine dispersion des points expérimentaux. Par conséquent, seuls les points jugés suffisamment précis ont été pris en compte dans le calcul des énergies d'activation pour les autres miroirs.

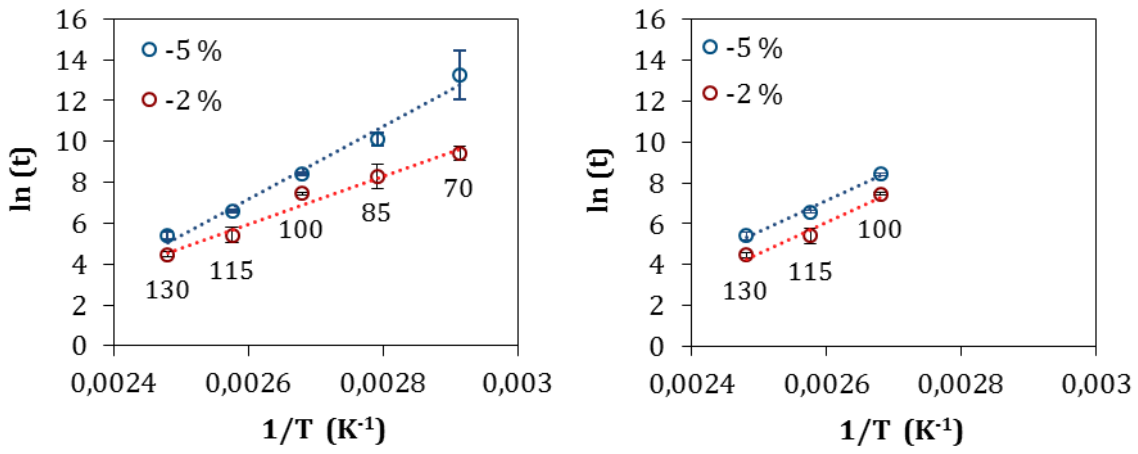


Figure V-2 : Représentations d'Arrhenius du miroir C avec tous les points (gauche) et avec les trois températures pour lesquelles les points sont moins dispersés uniquement (droite).

La même démarche a été menée à partir de la valeur moyenne des pertes de réflectance des échantillons, conduisant à E_a = 93 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = -2 % et à E_a = 127 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = -5 % pour tous les essais, et à E_a = 124 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = -2 % et à E_a = 128 kJ/mol pour $\Delta\rho_s$ = -5 % aux hautes températures. L'écart entre l'estimation avec toutes les courbes et celle avec les hautes températures uniquement est important avec le critère $\Delta\rho_s$ = -2 %, comme précédemment. Pour le critère $\Delta\rho_s$ = -5 %, la moyenne semble gommer les effets de dispersion des points sur l'extrapolation des courbes et les points à 70 et 85°C sont alignés avec les autres. Comme cette méthode ne permet pas d'estimer l'erreur sur les points, les représentations d'Arrhenius ne sont pas montrées ici.

Cette représentation a été établie pour les miroirs A et D, comme représenté sur la Figure V-3, avec le temps de test déterminé à partir des courbes par échantillons pour estimer l'erreur, comme pour le miroir C. Ces représentations correspondent à des droites, comme prévu dans le cas où la relation est respectée. La pente pour le miroir A est assez peu dépendante du critère choisi même avec les cinq points ; le point à 85°C est celui qui varie le plus. Pour le miroir D, la pente est différente selon le critère choisi, comme pour le miroir C, les points à 70 et 85°C varient fortement. La représentation avec les points à 100, 115 et 130°C uniquement (non donnée ici) conduit également à des droites quasiment parallèles.

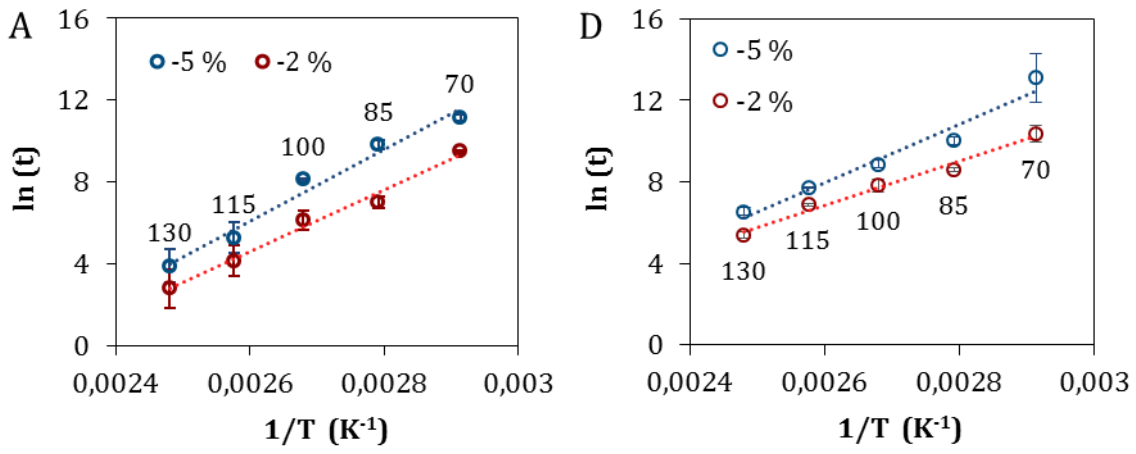


Figure V-3 : Représentations d'Arrhenius des miroirs A et D avec les deux critères de performance choisis.

Les énergies d'activation de ces miroirs ont été déterminées par méthode graphique et par méthode arithmétique, selon l'équation (43), et sont résumées dans le Tableau V-1.

$$E_a = \frac{-R.\ln\left(\frac{t_s}{t_t}\right)}{\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_s}\right)} \qquad (43)$$

Tableau V-1 : Valeurs d'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) déterminées graphiquement et arithmétiquement pour deux critères Δρs, à partir des courbes de dégradation moyennes ou de celles pour chaque échantillon pour les miroirs A, C et D. Les résultats ont été obtenus sans le point à 85°C pour le miroir A et avec les points à 100, 115 et 130°C pour les miroirs C et D. La valeur finale est la moyenne de tous les résultats avec un écart type associé.

courbes	moyenne				échantillons				Ea moyenne (kJ/mol)	Écart type (kJ/mol)
Δρs (%)	-2		-5		-2		-5			
miroir	graphe	calcul	graphe	calcul	graphe	calcul	graphe	calcul		
A	143	131	144	128	128	139	149	122	136	9
C	124	145	128	137	125	144	126	137	133	9
D	100	87	91	93	100	92	97	91	94	5

Les valeurs déterminées avec une courbe moyenne sont proches de celles déterminées avec les courbes de chaque échantillon pour tous les miroirs. En revanche, il y a une différence notable entre les valeurs déterminées par méthodes graphique et arithmétique dans la plupart des cas. Au final, nous avons considéré que la moyenne de toutes ces valeurs avec l'écart type associé se rapprochait de l'énergie d'activation de chaque miroir.

Ces valeurs sont en accord avec l'ordre de grandeur des énergies d'activation des polymères dans la littérature [182,187,190] (voir le Chapitre I6), ce qui semble pertinent considérant que les peintures sont formulées avec des liants polymères et que leur

dégradation est supposée entrainer la perte de protection de l'argent, qui peut ensuite être dégradé à son tour et donc perdre en réflectance.

Les échantillons du miroir B ont des pertes de réflectance trop dispersées et un vieillissement non exploitable à 100°C. De plus, les échantillons utilisés pour les essais à 115°C et 130°C provenaient d'un autre lot et se sont révélés différents de ceux utilisés pour les essais à 70, 85 et 100°C puisqu'ils ne possèdent pas la peinture intermédiaire bleu-gris. Il n'aurait donc pas été pertinent d'établir cette représentation. Le miroir F ne s'est pas suffisamment dégradé au cours des essais pour atteindre le critère de performance ni permettre l'extrapolation des courbes, et donc il n'a pas été possible non plus de calculer l'énergie d'activation qui lui est associée.

1.2. Coefficient de Peck et Eyring

Deux modèles couramment utilisés pour modéliser l'effet de l'humidité ont été sélectionnés parmi ceux décrits au chapitre II.6 : les modèles de Peck et Eyring, chacun incluant un paramètre cinétique nommé respectivement coefficient de Peck n ou d'Eyring β.

Le paramètre cinétique n peut être obtenu par une représentation graphique de $ln(t_f)$ en fonction de $ln(RH)$, et n est la pente de la ligne droite selon l'équation (44), qui est un réarrangement du modèle de Peck :

$$ln(t_f) = n.ln(RH) + \left(\frac{E_{a(RH)}}{R.T}\right) \qquad (44)$$

Le paramètre cinétique β peut être obtenu par une représentation graphique de $ln(t_f)$ en fonction de $1/RH$, et β est la pente de la ligne droite selon l'équation (45), qui est un réarrangement du modèle d'Eyring :

$$ln(t_f) = \beta.\frac{1}{RH} + \left(\frac{E_{a(RH)}}{R.T}\right) + ln(C) \qquad (45)$$

Les essais en chaleur humide ont été effectués selon une matrice en faisant varier soit la température à humidité constante afin de déterminer l'énergie d'activation thermique en condition de forte humidité, soit l'humidité relative à température constante pour déterminer les coefficients de Peck et Eyring. La même démarche qu'au paragraphe précédent a été appliquée sur les résultats de perte de réflectance pour obtenir le temps de test associé à un critère de performance. Les représentations d'Arrhenius, de Peck et d'Eyring ont ensuite été établies pour les miroirs C et D et sont données sur la Figure V-4.

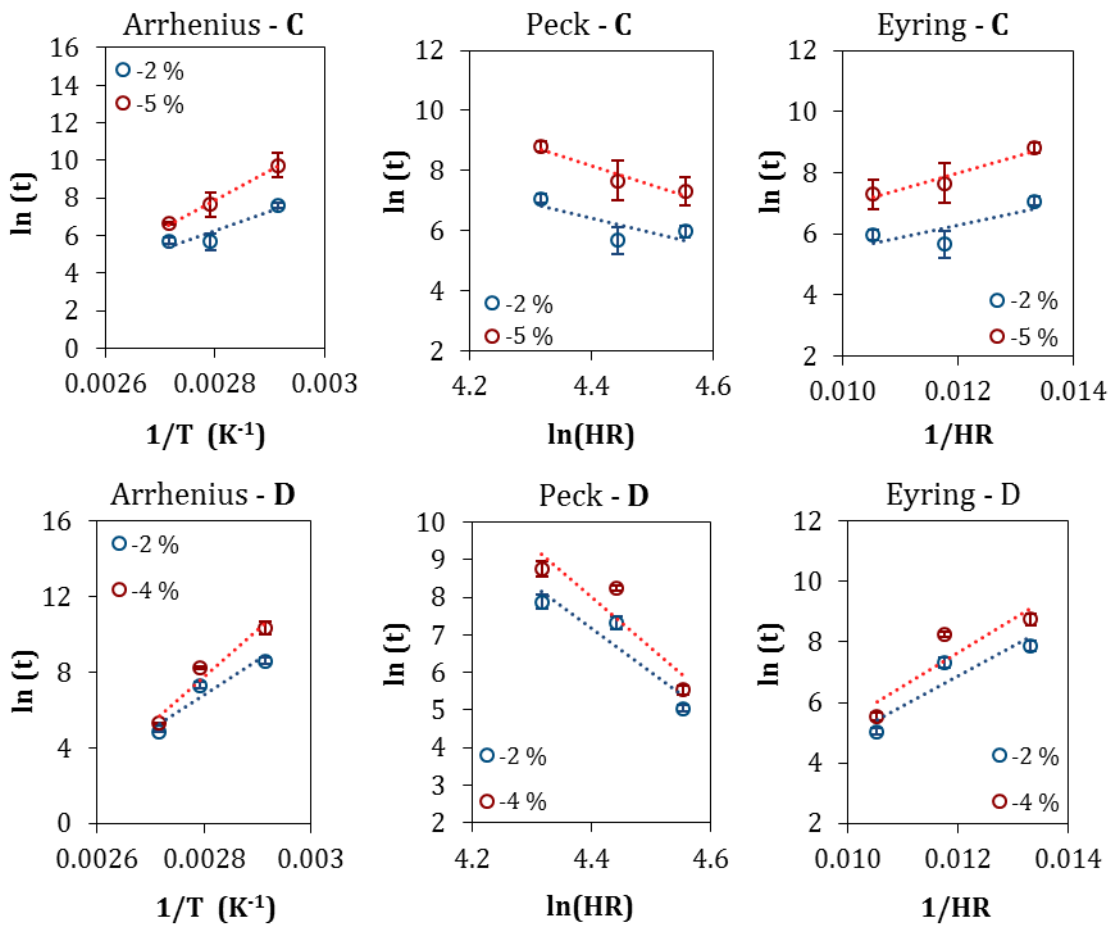


Figure V-4 : Représentations d'Arrhenius, de Peck et Eyring des miroirs C et D.

La représentation d'Arrhenius mène à une droite dans les deux cas, ce qui valide la loi même sous une forte humidité. Les modèles de Peck et Eyring semblent mieux adaptés au miroir C qu'au miroir D. L'interprétation pour le miroir D est discutable car la droite de tendance ne passe pas par les points ni même dans les barres d'erreur, et de plus les droites utilisant le critère à -2 % ou -5 % ne sont pas parallèles, mais il a été supposé que la représentation pouvait être approximée par une droite pour la suite de la démarche.

Tableau V-2 : Paramètres cinétiques pour les miroirs C et D déterminés graphiquement, arithmétiquement et la moyenne des deux.

	courbes	moyenne				par échantillons					
	Δρs (%)	-2		-5		-2		-5			
	miroir	graphe	calcul	graphe	calcul	graphe	calcul	graphe	calcul	moyenne	Écart type
Ea kJ/mol	C	84	107	171	166	84	106	130	137	123	34
	D	150	133	211	217	150	123	205	178	182	45
n	C	-4.9	-5.0	-12.9	-11.1	-4.8	-5.7	-6.6	-5.3	-7.0	3.2
	D	-11.7	-9.9	-14.0	-14.2	-11.8	-8.7	-13.4	-8.6	-12.2	2.8
β %	C	420	602	1099	1346	413	632	555	642	714	332
	D	978	963	1160	921	979	694	1112	752	971	179

Les valeurs déterminées avec les courbes de chaque échantillon sont proches pour tous les miroirs ainsi que celles déterminées avec une courbe moyenne dans le cas d'un critère $\Delta\rho_s = -2$ %. Néanmoins, les résultats avec les courbes de dégradation moyennes et le critère $\Delta\rho_s = -5$ % sont éloignés des autres. Ceci est dû au fait que cette méthode est la moins précise. En effet, en moyennant d'abord les mesures des trois échantillons, la régression de Weibull se fait sur un seul point par temps de test. Elle est donc plus variable et rend l'extrapolation peu fiable pour un critère loin des points expérimentaux ; ce qui est le cas pour $\Delta\rho_s = -5$ % que les essais avec les conditions les moins agressives ne permettent pas d'atteindre. Cette méthode a donc été exclue du calcul de la moyenne et de l'écart type des paramètres dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Paramètres cinétiques pour les miroirs C et D moyennés sur la méthode par échantillons et la méthode moyenne avec le critère de -2 %.

		moyenne	Écart type
Ea kJ/mol	C	108	22
	D	162	28
n	C	-5.4	0.7
	D	-10.9	1.9
β %	C	544	103
	D	926	165

Les paramètres obtenus dans le Tableau V-3 sont du même ordre de grandeur que ceux donnés dans la littérature [213-217] (voir le chapitre II.6), bien que plus élevés. Ce résultat suggère que les miroirs sont plus sensibles à la chaleur humide que les modules PV ou les systèmes de microélectroniques pour lesquels la littérature a établi ces modèles ou les a validés. Ceci semble pertinent puisque les deux systèmes sont encapsulés avec des protections conçues pour résister à l'humidité, tandis que les miroirs sont conçus pour les sites arides avec généralement peu d'humidité.

1.3. Coefficient de Schwarzschild

Les lois de modélisation concernant les effets de l'irradiance ont été détaillées au chapitre II.6, et il en est ressorti que la loi de Schwarzschild était généralement utilisée. Cette loi fait apparaître un coefficient dépendant du matériau et parfois de la source lumineuse utilisée, le coefficient de Schwarzschild p.

Ce coefficient peut être déterminé à partir d'essais à trois irradiances différentes. Ces essais ont été réalisés dans trois modèles d'enceintes différents (voir le chapitre III), dont deux régulent la température sur l'air dans la chambre plutôt que sur l'échantillon. La température réelle des échantillons n'était donc pas identique dans les trois enceintes, malgré une température de consigne identique, comme mentionné au chapitre IV. Ce constat n'a été effectué qu'après la réalisation des essais de vieillissements, qui n'ont pas pu être effectués à nouveau, faute d'échantillons pour certains miroirs et de temps. Il serait utile dans un travail futur d'établir une table de la température des échantillons en fonction de celle de la chambre et du type de miroir, pour une même irradiance, afin d'améliorer le contrôle de la température d'essai dans ces enceintes.

Pour pallier ce problème des températures différentes, nous pouvons supposer qu'un couplage a lieu entre la température et l'irradiance selon l'équation (31) du Chapitre I6.5, c'est-à-dire sans effet synergique, ce qui conduit à la relation (46) :

$$\frac{t_s}{t_t} = exp\left(\frac{-Ea}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_s}\right)\right) . \left(\frac{I_t}{I_s}\right)^p \qquad (46)$$

Dans ce cas, le coefficient p peut être déterminé de manière graphique, en modifiant la relation précédente pour obtenir la forme (47) :

$$\frac{E_a}{R.T_t} - ln(t_t) = \frac{E_a}{R.T_s} - ln(t_s) - p.ln(I_s) + p.ln(I_t) \qquad (47)$$

Le premier membre de l'équation $\frac{E_a}{R.T_t} - ln(t_t)$ est ensuite représenté en fonction de $ln(I_t)$, et le coefficient directeur de la droite est alors le coefficient p. On peut noter que les paramètres liés au site n'interviennent pas dans le tracé, les seuls paramètres d'entrée sont E_a, T_t, t_t et I_t. En revanche, l'énergie d'activation thermique et la température du matériau au cours du test doivent être connues avec la meilleure précision possible.

Le coefficient p peut aussi être calculé en transposant la relation sous la forme (48) :

$$p = \frac{ln\left(\frac{t_s}{t_t}\right) + \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_s}\right)}{ln\left(\frac{I_t}{I_s}\right)} \qquad (48)$$

Dans ce cas en revanche, l'essai avec la vitesse de dégradation la plus faible doit être pris comme valeurs de référence à la place de celles du site.

Comme dans les deux paragraphes précédents, les échantillons ont été traités séparément afin de considérer la dispersion de la perte de réflectance sur le graphe.

Néanmoins, l'erreur ne peut pas être simplement calculée à partir des différents temps de test obtenus pour un critère donné puisque l'axe des ordonnées n'est pas simplement le logarithme du temps de test mais contient en plus un terme incluant l'énergie d'activation et la température, deux données qui possèdent une marge d'erreur inconnue. De plus, il n'y avait que deux échantillons au lieu de trois dans ces essais ; par conséquent les deux points ont été représentés sur la Figure V-5 pour chaque essai plutôt qu'une moyenne et un écart type. Certains des points sont superposés, lorsque les dégradations des échantillons étaient similaires.

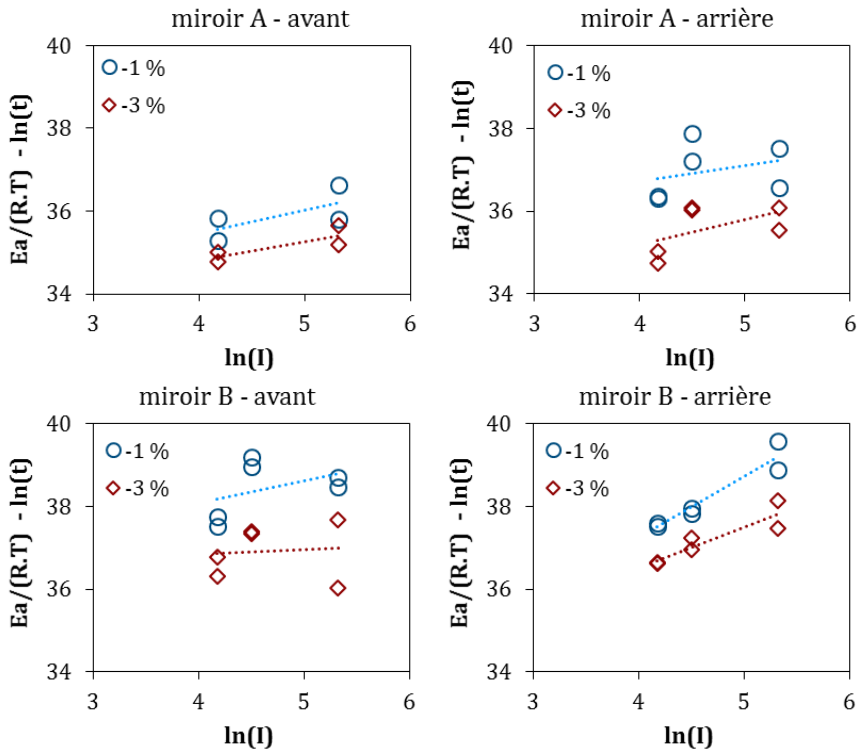


Figure V-5 : Représentation de Schwarzschild des miroirs A et B avec $E_a = 130\ kJ.mol^{-1}$, et les températures mesurées après les essais de vieillissement soient 85, 70 et 82°C en Suntest, Sepap et UV5X respectivement.

Les représentations ont été assimilées à des droites pour l'exercice, bien que comme précédemment, l'allure des droites soit discutable. Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le Tableau V-4, ainsi que celles déterminées arithmétiquement et la moyenne des résultats. L'ordre de grandeur est globalement celui attendu entre 0,5 et 1, cependant l'écart type est important.

Tableau V-4 : Valeurs du coefficient *p* déterminées graphiquement, arithmétiquement et la moyenne des deux pour les miroirs A et B.

courbes	moyenne				par échantillons				p moyen	Ecart type
Δρs	-1		-5		-1		-3			
miroir	graphe	calcul	graphe	calcul	graphe	calcul	graphe	calcul		
A avant	0,6	0,3	0,3	0,3	0,6	0,4	0,5	0,4	0,4	0,1
A arrière	0,4	2,0	-0,2	2,0	0,4	1,7	0,6	1,7	1,1	0,9
B avant	0,5	2,0	0,1	0,3	0,5	1,9	0,0	0,9	0,8	0,8
B arrière	1,3	2,0	1,0	2,0	1,5	1,3	1,0	1,2	1,4	0,4

Une rapide étude de sensibilité a été effectuée en modifiant la température de test indiquée au modèle de quelques degrés par rapport aux mesures dans chaque enceinte, tour à tour. La valeur de *p* a ensuite été déterminée graphiquement à partir de la perte de réflectance du miroir A exposé en face arrière. Quelques résultats sont donnés dans le Tableau V-5 à titre d'exemple et montrent que la valeur de *p* obtenue est extrêmement dépendante de la température de test considérée dans le modèle. En effet, un écart de 1°C sur la température en Suntest ou en UV5X modifie la valeur de *p* à ±0,1. L'impact de la température en Sepap sur le coefficient directeur est plus faible car le point se situe au centre de la droite. Or, les mesures de température des échantillons n'ont pas été menées en même temps que les essais de vieillissement, et le changement des lampes en enceinte a un impact l'irradiance et donc sur la température. C'est un point à améliorer pour la reproductibilité des essais.

Tableau V-5 : Dépendance de *p* à la température des échantillons dans chaque enceinte, étudiée avec les résultats du miroir A exposé en face arrière.

T Suntest (°C)	T Sepap (°C)	T UV5X (°C)	P
80	70	82	0.06
83	70	82	0.32
85	70	82	0.49
85	72	82	0.55
85	74	82	0.62
85	75	82	0.65
85	75	81	0.76
85	75	80	0.88

Par conséquent, une valeur de *p* n'a pas pu être obtenue pour les miroirs, que ce soit dans le cas des essais en face avant ou en face arrière, aussi une gamme de valeurs basée sur la littérature sera utilisée dans la suite de la démarche.

2. Cartographie des sites d'implantation

2.1. Description des sites

Les vieillissements accélérés visent à apporter une réponse rapide sur la tenue des matériaux aux facteurs de stress. D'un point de vue économique, il est donc préférable que les tests menés soient les plus courts possible, tout en restant représentatifs des phénomènes observés sur les sites d'application, sans quoi les résultats seraient erronés. Il faut par conséquent estimer la durée de vieillissement accéléré nécessaire pour représenter une durée de vie attendue en utilisation. Pour calculer les facteurs d'accélération des essais et estimer le temps de test nécessaire à simuler trente ans de service, des sites d'applications doivent être pris à titre d'exemple. Le NREL a récemment recensé toutes les centrales CSP dans le monde dans le cadre du programme SolarPACES, qu'elles soient arrêtées, opérationnelles, en construction ou en développement. [13] Neuf centrales CSP opérationnelles ou en construction ont donc été choisies dans cette liste afin que les sites soient représentatifs, mais avec des conditions climatiques différentes afin d'en mesurer l'impact. Ces sites, indiqués sur la Figure V-6 qui est la carte de l'ensoleillement direct établie par *Meteonorm,* [238] sont : Ivanpah (USA), Atacama (Chile), Noor (Maroc), Andasol (Espagne), Kaxu Solar (Afrique du sud), Kuraymat (Egypte), Shams (Émirats Arabes Unis), Delingha (Chine) et Sundrop Farms (Australie).

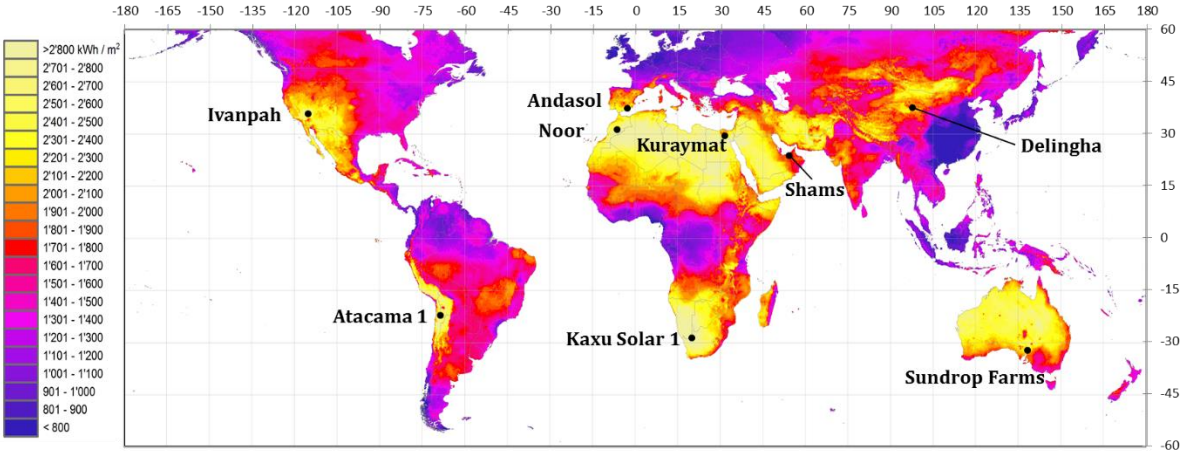


Figure V-6 : Carte du DNI fournie par *Meteonorm* avec les 9 centrales choisies.

Les sites choisis ont également été placés sur la carte des climats de Köppen-Geiger [32] représentée sur la Figure V-7. Huit d'entre eux sont situés dans un climat désertique aride ou tempéré avec un été chaud, par conséquent la température et l'irradiance sont les principaux facteurs de stress. Delingha est une exception car située dans un désert froid, mais a été choisie comme point de comparaison.

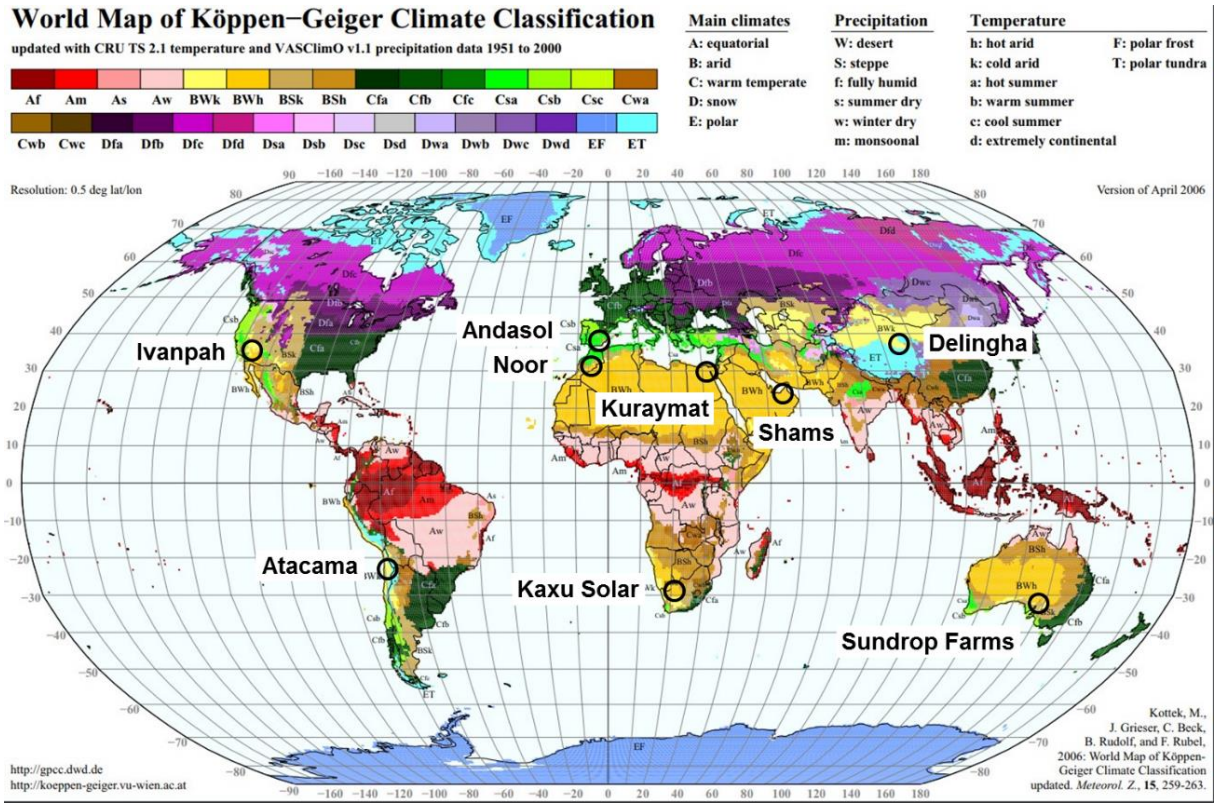


Figure V-7 : Climat des sites sélectionnés selon la carte de Köppen-Geiger. [32]

Les données météorologiques des sites ont été extraites du logiciel *Meteonorm®*. Cette base de données recense les mesures de stations météorologiques à travers le monde et de cinq satellites géostationnaires. Une année typique est ensuite calculée heure par heure en moyennant les mesures sur toute la période d'acquisition. Cette période s'étend de 2000 à 2009 pour la température et l'humidité relative, et de 1991 à 2010 pour l'irradiance. De plus, les données peuvent être extraites pour n'importe quelle localisation, car le logiciel utilise des modèles d'interpolation entre les stations les plus proches. Les données météorologiques moyennes de tous les sites sont recensées dans le Tableau V-6.

Tableau V-6 : données météorologiques moyennes de tous les sites choisis.

	T moy °C	UV moy W/m²	HR moy %
Andasol	12.7	13	59
Atacama	16.3	23.3	58
Delingha	-5.9	16.9	42
Ivanpah	19.7	25.9	29
Kaxu Solar	19.3	26.2	36
Kuraymat	22.6	13.2	55
Noor	19.9	16.5	31
Shams	28.2	10.1	50
Sundrop	18.7	19.3	51

Les fréquences de température pour chaque site sont représentées sur la Figure V-8. L'intervalle de température est de 1°C. La diversité des profils a été choisie pour étudier son impact sur la température effective, cette notion sera détaillée dans le paragraphe suivant. La température maximale est autour de 46°C pour Shams, tandis que la température minimale est de -31°C pour Delingha.

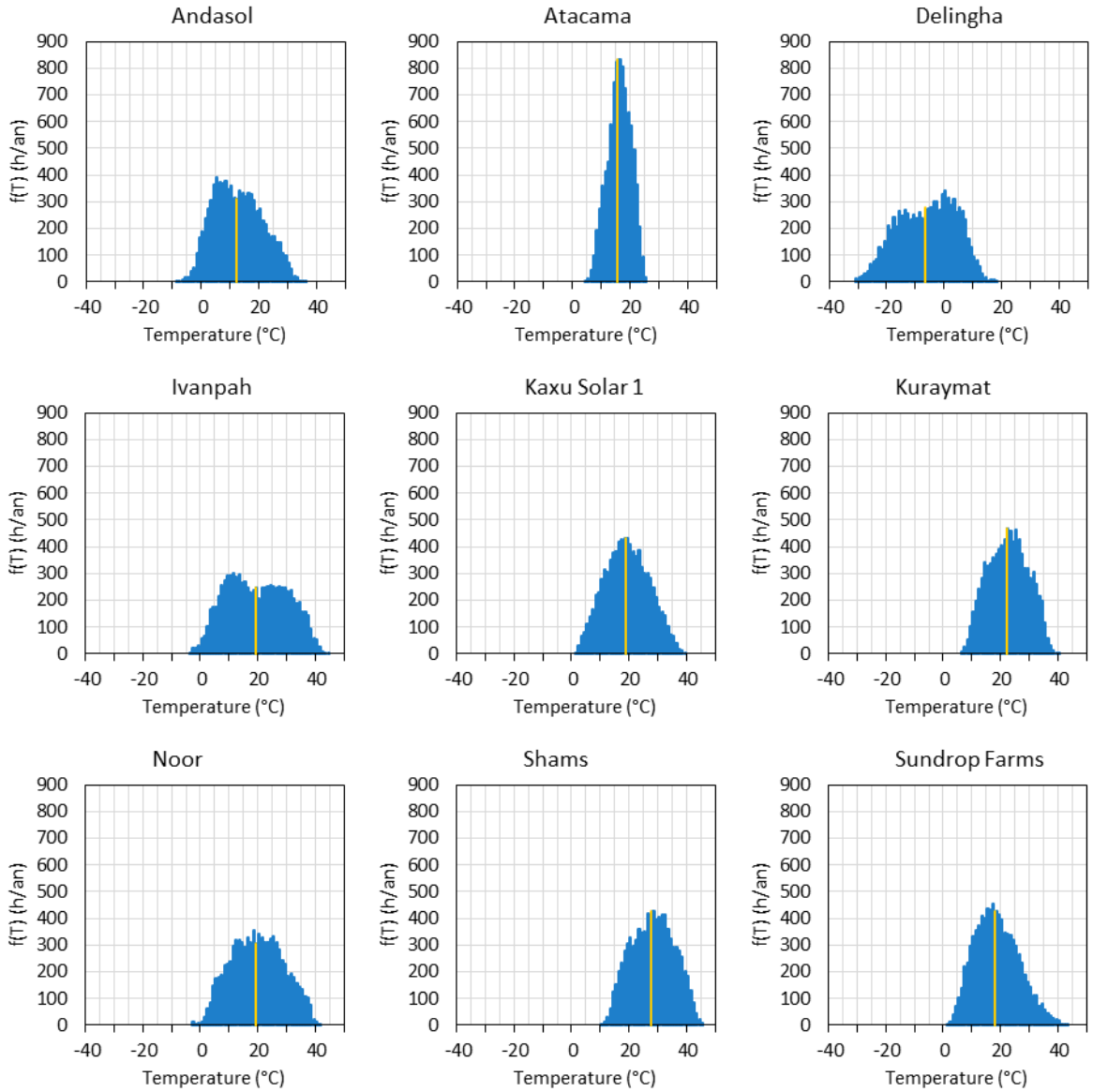


Figure V-8 : Histogrammes des fréquences de température avec un pas de 1°C pour les neuf centrales sélectionnées, la ligne jaune représentant la température moyenne.

Les histogrammes des fréquences de l'humidité relative sont représentés sur la Figure V-9.Les données d'humidité relative provenant de *Meteonorm* sont tronquées : les valeurs inférieures à 10 % sont ramenées à ce seuil. Cet artefact forme un pic à 10% HR plus important qu'il ne devrait l'être sur les histogrammes de Delingha, Ivanpah et Noor. D'autre part, un pic autour de 80 % se démarque de l'allure des histogrammes de quasiment tous les sites, il est possible qu'il s'agisse également d'un artefact dans les données. Ces deux points faussent par conséquent la valeur moyenne d'humidité relative

sur les sites qui seraient probablement décalée de quelques pourcents avec des mesures réelles sur site.

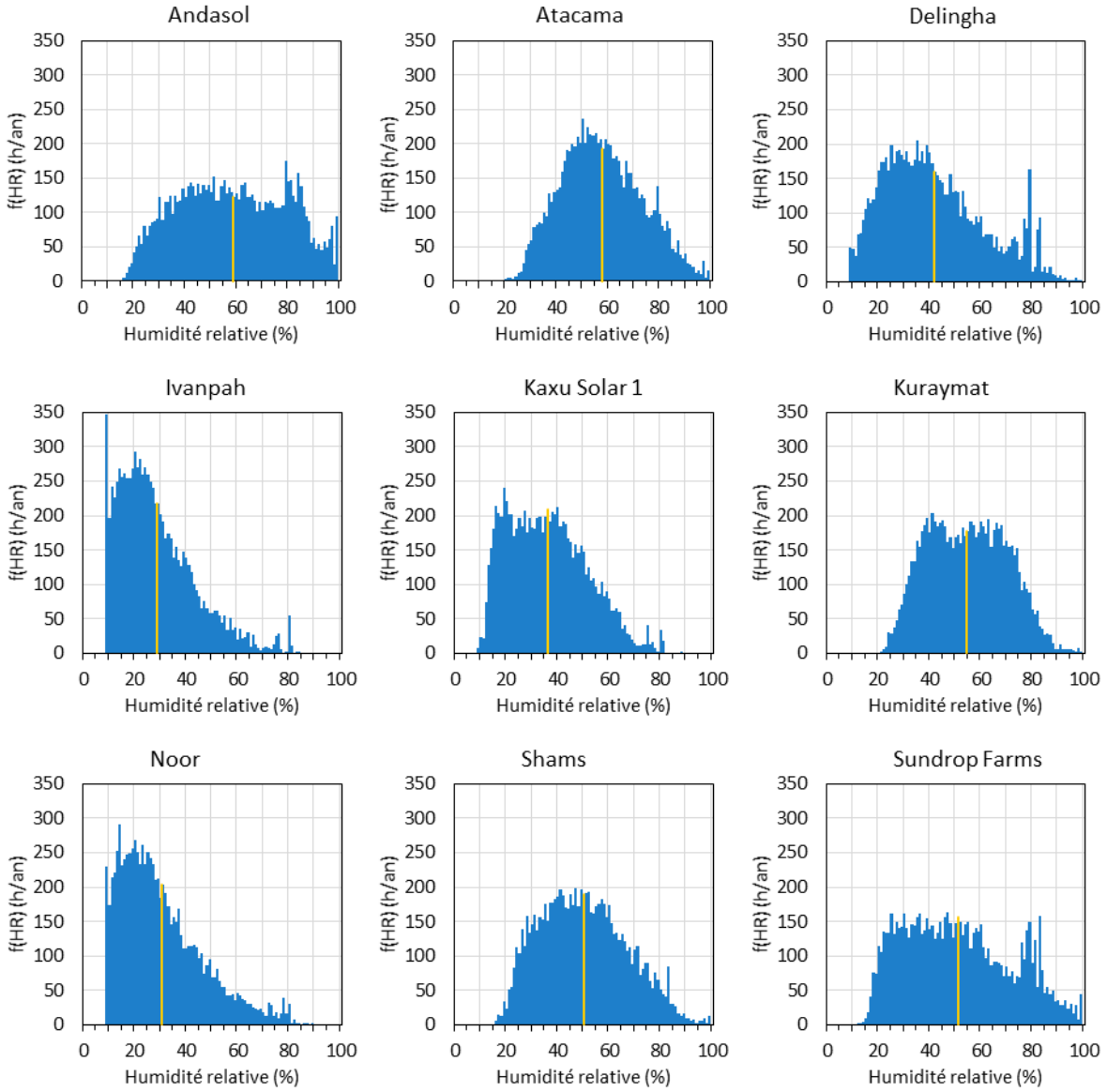


Figure V-9 : Fréquences d'humidité relative avec un pas de 1% pour les neuf centrales sélectionnées, la ligne jaune représentant l'humidité relative moyenne.

2.2. Détermination des niveaux de stress

2.2.1. Température effective

La première étape pour prédire l'influence de la température sur un matériau et de déterminer la contrainte qui s'exerce sur le matériau sur le site d'application considéré. Les modèles disponibles prennent en compte une valeur fixe de température, alors que la température sur site varie au gré des saisons, du cycle jour / nuit, ou encore de conditions météorologiques telles que le vent et la pluie (ces variations sont illustrées par les profiles de température de la Figure V-8). C'est pourquoi la température moyenne est habituellement utilisée dans ces modèles. Ceci ne semble toutefois pas pertinent, compte tenu que, selon la loi d'Arrhenius et son facteur exponentiel, les hautes

températures entrainent une vitesse de dégradation beaucoup plus grande que les basses températures. Une température effective, basée sur la loi d'Arrhenius, a donc été proposée dans la littérature : elle a été définie comme la valeur de température constante qui mène à la même dégradation qu'une contrainte thermique variable pendant le même temps d'application. [241-243] Cette notion a déjà été utilisée dans les études de durabilité des absorbeurs solaires thermiques [153,194] et certaines normes la préconisent. [95] Une méthode a donc été proposée dans la littérature [241] pour la calculer, considérant que le temps d'exposition peut être divisé en intervalles discrets égaux puisqu'en pratique c'est ainsi que la mesure est réalisée. Pendant chaque segment de temps t_i, la dégradation est gouvernée par une constante cinétique propre k_i, de sorte que la constante cinétique globale k_{eff} soit définie par l'équation (49) :

$$k_{eff} = \frac{1}{t}\sum_i k_i t_i \qquad (49)$$

L'équation (49) s'applique à un seul mécanisme de dégradation et la constante cinétique effective est la somme de toutes les constantes cinétiques des segments temporels pondérée par le temps global. Ensuite, la dégradation est supposée dépendre d'un processus thermiquement activé régit par la loi d'Arrhenius pour chaque constante k_i avec la même énergie d'activation ; ainsi que pour la constante cinétique effective k_{eff} qui est donc définie selon l'équation (50) :

$$k_{eff} \equiv \gamma . exp\left(\frac{-E_a}{R.T_{eff}}\right) \qquad (50)$$

Au final, en comparant les équations (49) et (50), on peut isoler T_{eff} selon l'équation (51) :

$$T_{eff} = \frac{-E_a}{R.ln\left[\frac{1}{t}\sum_i t_i . exp\left(\frac{-E_a}{R.T_i}\right)\right]} \qquad (51)$$

Comme cette équation fait intervenir l'énergie d'activation thermique du mécanisme de dégradation, différents matériaux auront par conséquent des températures effectives T_{eff} différentes, et donc des vitesses de dégradation différentes dans les mêmes conditions d'exposition. De même, un même matériau aura des températures effectives différentes dans des conditions différentes puisque T_{eff} dépend du profil de température sur site.

En conclusion, la température effective doit être calculée pour chaque site et chaque matériau.

Quatre valeurs d'énergie d'activation ont été sélectionnées comme représentatives des énergies d'activation déterminées pour les miroirs en couvrant une gamme assez large : 50, 100, 150 et 200 kJ.mol^{-1}. Les températures moyennes et effectives ont été calculées pour les neuf sites précédemment choisis, et sont représentées sur la Figure V-10. Les sites ont été classés selon leur température moyenne sur les graphes suivants.

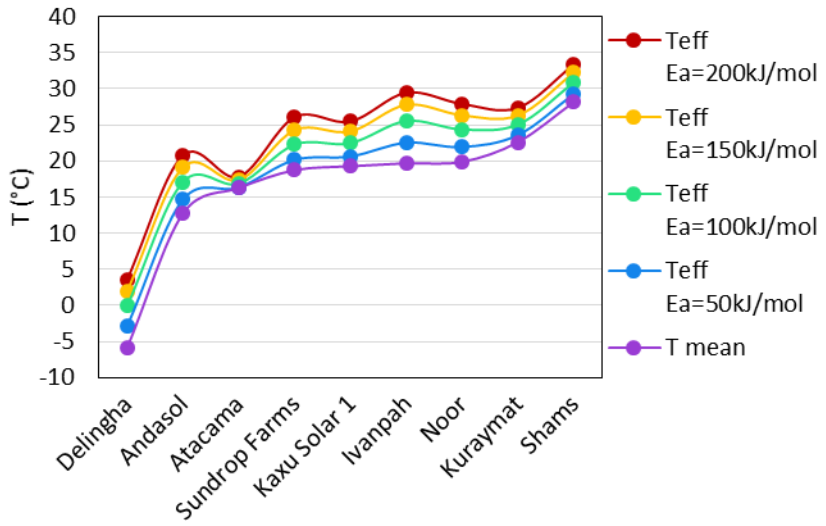


Figure V-10 : Températures effectives et moyennes pour chaque site pour différentes valeurs d'énergie d'activation.

La différence entre température moyenne et température effective, représentée sur la Figure V-11, a été calculée selon l'équation (52) :

$$\Delta T = T_{eff} - T_{mean} \tag{52}$$

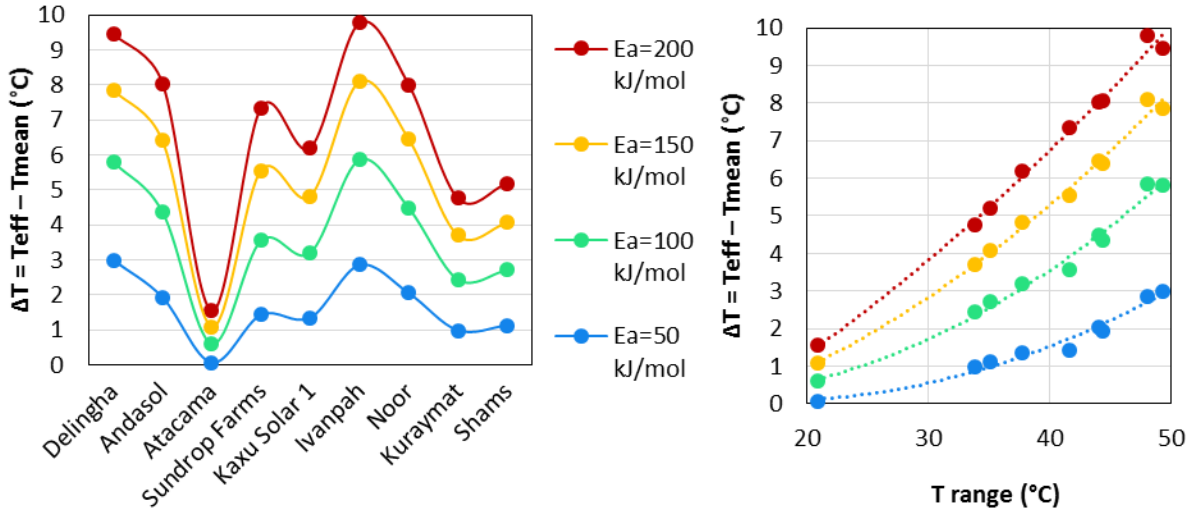


Figure V-11 : Ecart entre les températures effectives et moyennes en fonction du site (gauche) ou en fonction de la plage de température (droite).

La température effective est toujours supérieure à la température moyenne, cependant l'écart entre les deux dépend du site et de l'énergie d'activation. Delingha et Ivanpah ont les distributions de températures les plus larges, qui s'étendent respectivement sur des plages de 49 et 48°C, et leur température effective avec une E_a de 150 kJ.mol^{-1} est d'environ 8°C plus élevée que leur température moyenne, et jusqu'à presque 10°C avec une E_a de 200 kJ.mol^{-1}. Ceci est un écart important puisque la température intervient dans le facteur exponentiel de la loi d'Arrhenius. A l'opposé, Atacama a le profil de température le plus étroit, qui s'étend sur seulement 21°C, et sa température effective n'est que de 1°C supérieure à la moyenne pour $E_a = 150\ kJ.mol^{-1}$.

La Figure V-11 (figure de droite) illustre que la température effective augmente avec la plage de température, selon une loi polynomiale.

L'influence de la température effective sur le facteur d'accélération est détaillée en Annexe VI. Le facteur d'accélération diminue d'autant plus que la température effective est supérieure à la température moyenne, et donc le temps de test équivalent est plus long. Par conséquent, la température effective des sites a été prise en compte pour le calcul des facteurs d'accélération dans la suite de ce travail.

2.2.2. Humidité effective

Les lois de dégradations en humidité prennent en compte un paramètre cinétique dépendant du miroir, contenu soit dans une loi de puissance pour le modèle de Peck, soit dans un facteur exponentiel pour celui d'Eyring. Par conséquent, la relation entre la variation de l'humidité relative et la cinétique de dégradation n'est pas linéaire, tout comme pour la température et la loi d'Arrhenius. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de définition d'une humidité effective prenant en compte la loi de dégradation, de la même manière que cela a été défini pour la température. Or ce facteur de stress est lui aussi variable selon les sites, il nous est donc apparu pertinent de mener la même démarche que précédemment, avec les lois de l'humidité.

Nous avons donc procédé de manière analogue au raisonnement précèdent à partir du modèle de Peck afin d'aboutir à une relation. Nous avons repris l'équation (49) qui suppose que pendant chaque segment de temps t_i, la dégradation est gouvernée par une constante cinétique propre k_i, de sorte que la constante cinétique globale soit k_{eff}. Nous avons ensuite considéré que la constante cinétique pouvait s'écrire selon l'équation (53), provenant du modèle de Peck.

$$k_{eff} = exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right).\frac{1}{{RH_{eff}}^n} \qquad (53)$$

En supposant que les données d'humidité relative sont divisées en intervalles de temps discrets égaux t_i associés à une humidité relative RH_i puis en comparant les équations (49) et (53); nous obtenons une expression possible de l'humidité effective RH_{eff} selon l'équation (54) :

$$\frac{1}{t}\sum_i t_i.exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right).\frac{1}{(RH_i)^n} = exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right).\frac{1}{{RH_{eff}}^n} \qquad (49)=(53)$$

$$RH_{eff} = \left[\frac{1}{t}\sum_i \frac{t_i}{(RH_i)^n}\right]^{\frac{-1}{n}} \qquad (54)$$

Nous remarquons que la température n'intervient pas dans le calcul de l'humidité effective, pas plus que l'énergie d'activation présente au départ, car le terme exponentiel se simplifie en considérant la température constante.

L'humidité effective des sites sélectionnés a été calculée selon l'équation (54) pour différentes valeurs de n et les résultats sont montrés sur la Figure V-12 (gauche). L'écart

entre l'humidité effective et moyenne, calculé selon l'équation (55), est montré à droite de cette figure. La dépendance de cet écart à la plage d'humidité a aussi été étudiée, mais contrairement à la température, aucune corrélation n'a été trouvée et elle n'a donc pas été représentée.

$$\Delta HR = HR_{eff} - HR_{mean} \tag{55}$$

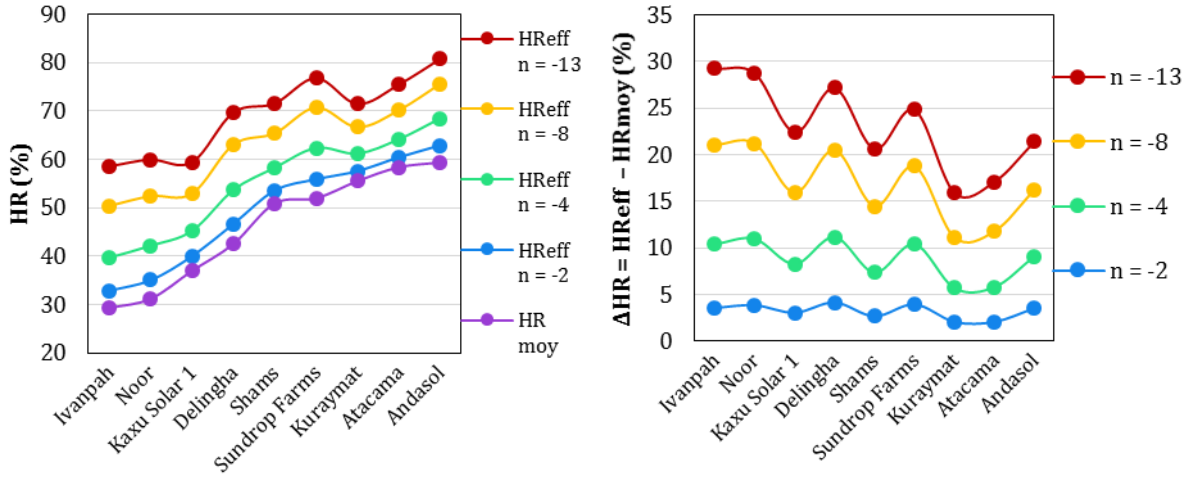


Figure V-12 : Humidité relative moyenne et effectives des sites (gauche) et écart entre les températures effectives et moyennes (droite).

La température n'est pas constante sur site, donc une deuxième approche est de considérer la température et l'humidité propre à chaque pas de mesure, soit 1 h pour les données *Meteonorm*. Dans ce cas, comparer les équations (49) et (53) et isoler l'humidité effective mène à la relation (56), en utilisant T_{eff} calculée au préalable :

$$RH_{eff} = exp\left(\frac{-E_a}{n.R.T_{eff}}\right).\left[\frac{1}{t}.\sum_i \frac{t_i}{(RH_i)^n}.exp\left(\frac{-E_a}{R.T_i}\right)\right]^{\frac{-1}{n}} \tag{56}$$

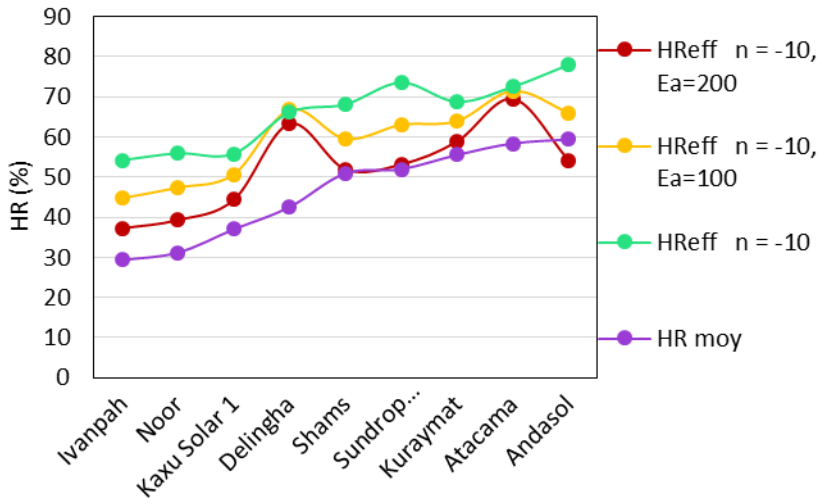


Figure V-13 : Humidité relative moyenne et effective calculée en incluant la température pas à pas.

Cette expression est très dépendante de E_a et n et puisque comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe V.1, ces grandeurs sont difficiles à déterminer, , la validité de la valeur d'humidité effective obtenue est incertaine.

Les relations (54) et (56) devraient être validées ou invalidées expérimentalement par des essais avec des conditions constantes et d'autres avec des variations de l'humidité relative. Ce travail n'a pas pu être mené dans le cadre de cette thèse mais il s'agit là d'une perspective intéressante. Par conséquent, l'humidité moyenne a été conservée dans la suite des interprétations.

2.2.3. Dose UV effective

La loi de la réciprocité implique que le produit de l'irradiance par la durée d'irradiance, autrement dit la dose, menant à une même dégradation est constant indépendamment des deux facteurs. Comme dans la plupart des cas, la réciprocité a été généralisée par la loi de Schwarzschild avec l'ajout du coefficient p sur l'irradiance, une nouvelle définition de dose peut être proposée. En effet, ce coefficient traduit que tous les photons ne sont pas efficaces pour produite une dégradation lorsqu'il est compris entre 0,5 et 1. S'il est supérieur à 1, comme de rares cas recensés dans la littérature, [200] cela signifie que les photons engendrent plus de dégradation qu'ils ne devraient. Une dose effective prenant en compte ce coefficient peut donc être simplement définie à partir de la loi de Schwarzschild selon l'équation (57), où t_i est le pas de temps des mesures d'irradiance UV I_i :

$$D_{eff} = \sum_i I_i^p . t_i \qquad (57)$$

La dose effective d'un site peut être calculée à partir des données météorologiques en fixant un intervalle de temps, par exemple pour un an puisque c'est la durée des données *Meteonorm*. Ce calcul a été fait pour deux valeurs de p sur la Figure V-14.

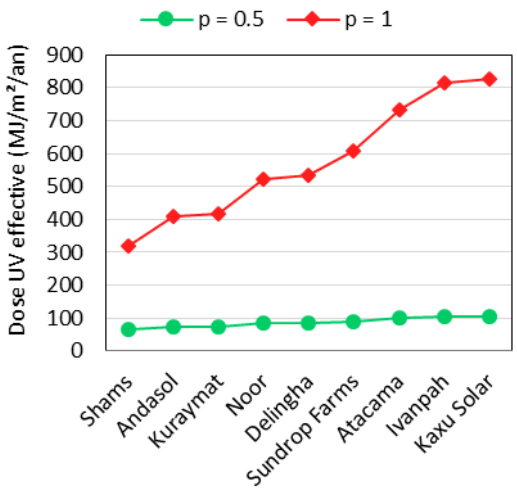


Figure V-14 : Dose effective des sites avec p=0,5 ou 1.

La valeur de p influe grandement sur la dose effective et devrait donc être déterminée précisément. Comme vu au paragraphe 1.3 de ce chapitre, ceci n'est possible qu'avec un contrôle précis de la température des échantillons au cours des vieillissements sous irradiance.

2.3. Hiérarchisation des facteurs de stress en fonction de leur présence sur les sites d'implantation du CSP

Les profils de température des sites sont disparates et donc ce stress dépendra du site d'application considéré. Par exemple pour Delingha qui est un site très froid, la température ne sera probablement pas suffisante pour jouer un rôle effectif dans la dégradation des miroirs. En revanche pour les sites chauds comme Ivanpah et Shams, la température moyenne, ou effective de surcroit, est importante et favorisera la dégradation thermique.

L'humidité sur les sites d'application CSP est plutôt faible, entre 36 % et 59 % en moyenne annuelle (voir le Tableau V-6 et la Figure V-9). Elle constitue donc un faible risque sur site pour les miroirs. Finalement, les miroirs n'ont donc pas besoin de résister à ce stress en essais accélérés, puisqu'il n'est que peu présent sur site, ou du moins ils devront résister à des conditions plus douces que les modules PV par exemple, installés dans des contrées beaucoup plus humides et qui eux sont testé à 85% d'humidité et 85°C. [92]

L'irradiance est le stress le plus homogène sur tous les sites choisis, ce qui est cohérent puisque la première priorité des centrales CSP est d'avoir un fort ensoleillement direct et donc tous les sites sont placés dans des lieux qui satisfont à ce critère. Il existe toutefois des variations entre les sites, qui seront à prendre en compte lors des estimations de facteurs d'accélération. De plus, puisque ce stress est élevé sur les sites, il sera important de considérer son impact sur les miroirs.

3. Prédiction de la durée de vie des miroirs

Les miroirs qui se sont suffisamment dégradés en essais ont permis d'estimer les paramètres cinétiques propres à ces technologies, excepté pour l'irradiance, et d'en déduire une plage de valeurs supposée représentative des miroirs verre en général. D'autre part, des sites d'installation de centrales CSP ont été choisis à titre d'exemple et leurs données climatiques ont été obtenues à partir du logiciel *Meteonorm*.

Ces deux parties permettent donc d'évaluer les facteurs d'accélération des essais par rapport aux sites sélectionnés, et de calculer un temps de test équivalent à 30 ans de vie sur site en termes de contrainte thermique, d'humidité ou d'irradiance. Finalement, les résultats de ces trois facteurs de stress individuels peuvent être couplés pour obtenir un temps de test plus global et théoriquement plus représentatif de la réalité.

3.1. Température

Le facteur d'accélération obtenu à partir de la loi d'Arrhenius est rappelé ci-dessous en utilisant la température effective sur site T_{eff} :

$$a_T = exp\left(\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_{eff}}\right)\right) \quad (58)$$

Le temps de test équivalent à une durée sur site choisie est ensuite calculé par l'équation :

$$t_{test} = t_s . exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_{eff}}\right)\right) \quad (59)$$

Quatre valeurs d'énergies d'activation ont été choisies pour calculer le facteur d'accélération sur les différents sites. Le temps de test à 85°C équivalent à 30 ans sur site a été calculé à partir de ces facteurs d'accélération. Les résultats sont représentés sur la Figure V-15.

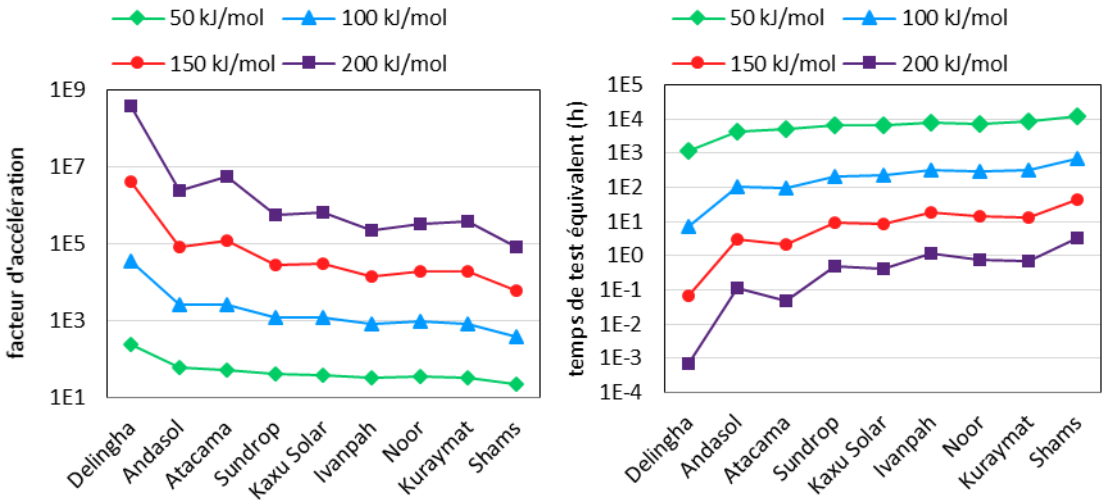


Figure V-15 : Facteur d'accélération (gauche) et temps de test à 85°C équivalent à 30 ans sur site (droite), pour quatre énergies d'activation de 50, 100, 150 et 200 kJ.mol^{-1}. Les sites sont classés par température moyenne croissante.

Les facteurs d'accélération atteignent des valeurs très élevées avec de hautes énergies d'activation, ce qui résulte en un temps de test très court. En effet, l'énergie d'activation d'un matériau traduit sa sensibilité à la température, et donc plus elle sera élevée et plus le matériau se dégradera rapidement en essai thermique. Ce temps de test tend même vers zéro pour les sites les plus froids, en conclusion, un vieillissement accéléré en température n'est pas pertinent pour ces sites. Un facteur d'accélération élevé est à priori tentant puisque cela serait synonyme de gain de temps appréciable, toutefois, il faut impérativement considérer que, plus le facteur d'accélération est élevé, plus le risque de changer le mécanisme de dégradation entre l'essai accéléré et l'application réelle est élevé, ce qui rendrait toute tentative de prédiction de durée de vie parfaitement irréaliste.

Un essai accéléré à 85°C apparait donc comme trop agressif pour un matériau avec une $E_a > 100\ kJ.mol^{-1}$ mais pourrait convenir à une $E_a < 100\ kJ.mol^{-1}$. Cette limite est arbitrairement déduite de nos résultats, mais il y a évidemment une plage de valeurs

autour de laquelle la pertinence de l'essai est discutable et devrait être appuyée par une bonne connaissance du mécanisme de dégradation.

Pour pouvoir proposer une température d'essai accéléré appropriée, le problème peut être considéré dans l'autre sens, c'est-à-dire en fixant un temps de test raisonnable. Nous avons donc choisi un temps de test de 1000 h, qui nous semble un minimum pour simuler 30 ans sur site, et calculé la température de test à utiliser pour chacun des sites en fonction de l'énergie d'activation du matériau. Les résultats sont montrés sur la Figure V-16.

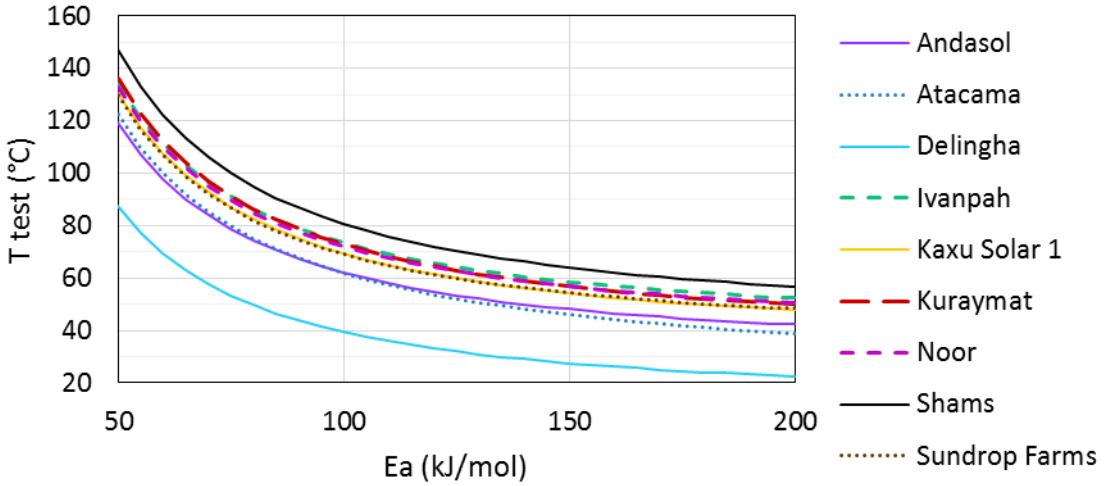


Figure V-16 : Température de test en fonction de l'énergie d'activation pour qu'un temps de test de 1000 h corresponde à 30 ans sur site.

Les miroirs ont une énergie d'activation thermique déterminée entre 100 et 150 kJ.mol^{-1} donc la température d'essai devrait être comprise entre 45 et 80°C pour avoir un temps de 1000 h, en excluant Delingha qui est trop froid pour que le test soit pertinent. Ceci est confirmé par ce graphe, car la température de test devrait se situer entre 25 et 40°C, ce qui est très faible pour les matériaux considérés.

En conclusion, il n'est donc pas nécessaire de tester les miroirs à une température supérieure à 80°C, ce qui permettra de plus de limiter le risque de changer le mécanisme de dégradation thermique.

3.2. Humidité

Les modèles de Peck et Eyring contiennent tous les deux un terme d'Arrhenius pour inclure l'effet de la température. Dans un premier temps pour étudier l'effet de l'humidité seule, la partie concernant l'humidité a été considérée. Cette simplification mène au facteur d'accélération de l'équation (60) pour le modèle de Peck et de l'équation (61) pour le modèle d'Eyring :

$$a_{RH,Peck} = \left(\frac{RH_s}{RH_t}\right)^n \tag{60}$$

$$a_{RH,Eyring} = exp\left[\beta\left(\frac{1}{RH_s} - \frac{1}{RH_t}\right)\right] \tag{61}$$

Les temps de test équivalents sont donc calculés selon les équations (62) et (63) :

$$t_t = t_s.\left(\frac{HR_s}{HR_t}\right)^n \tag{62}$$

$$t_t = t_s\,.\,exp\left(-\beta\left(\frac{1}{RH_t} - \frac{1}{RH_s}\right)\right) \tag{63}$$

Le facteur d'accélération a été calculé pour un essai à 85% d'humidité relative car il s'agit de la valeur utilisée dans le test en chaleur humide pour le PV. [92] Deux valeurs de n ont été choisies pour délimiter les résultats précédents : -4 et -13 ; de même pour β : 400 et 1100 %. Les résultats sont montrés sur la Figure V-17.

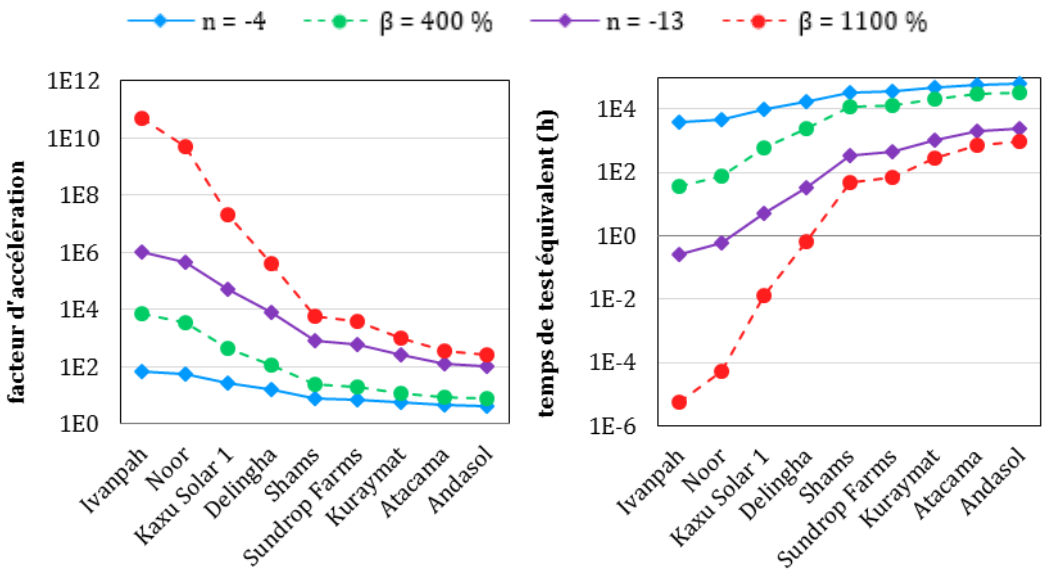


Figure V-17 : Facteur d'accélération (gauche) et temps de test à 85% HR équivalent à 30 ans sur site (droite) en utilisant l'humidité relative moyenne des sites, pour n = – 4 et n = – 13 avec le modèle de Peck et β = 400 % et β = 1100 % avec le modèle d'Eyring. Les sites sont classés par humidité relative moyenne croissante.

Une rupture de pente dans les courbes est observée pour le site de Shams, qui a une HR annuelle moyenne de 50 %. L'humidité relative annuelle moyenne d'Ivanpah, Noor, Kaxu Solar et Delingha est inférieure à 50 %. Les facteurs d'accélération obtenus pour ces sites sont extrêmement élevés, menant à des temps de test de moins d'une heure, donc négligeables. Ce résultat indique que le test de la norme en chaleur humide est bien trop agressif pour les miroirs et ne pourra pas mener à une comparaison pertinente avec les dégradations sur sites secs. D'autre part, il y a une grande différence entre les valeurs obtenues avec les modèles de Peck et d'Eyring avec une faible humidité, alors qu'ils convergent pour une humidité plus importante. Ceci constitue un autre argument pour conclure que le test n'est pas pertinent pour les sites avec une faible humidité.

Les facteurs d'accélération et par conséquent les temps de tests équivalents semblent plus réalistes pour les sites avec une humidité relative annuelle moyenne supérieure à 50 %, donc pour Shams, Sundrop Farms, Kuraymat, Atacama et Andasol. Le temps de test atteint 63 000 h pour les paramètres cinétiques les plus faibles, ce qui est très élevé considérant les temps recommandés par les normes en général, qui est de quelques centaines d'heures, [55,89] jusqu'à 1000 h pour le PV. [92] Le couplage avec la température est donc nécessaire dans ce cas. Le temps de test obtenu semble approprié avec des paramètres cinétiques élevés. Cela met encore en valeur l'importance de déterminer précisément les paramètres cinétiques des matériaux avant d'évaluer leur durée de vie.

3.3. Irradiance

L'irradiance n'est pas constante sur site, et donc comme discuté auparavant au paragraphe 2.2.3, la dose effective annuelle d'un site D_{eff} peut être calculée à partir des données météorologiques, selon l'équation (57). La dose reçue par le site pendant toute la durée d'exposition D_s se calcule simplement en multipliant cette dose effective par le nombre d'années t_s :

$$D_s = t_s \,.\, D_{eff} \tag{64}$$

La définition de la dose effective implique que le temps de test t_{test} à une irradiance UV donnée I_{test} pour produire cette dose en test D_{test} se calcule selon l'équation (65) :

$$t_t = \frac{D_t}{I_t^p} \tag{65}$$

D'autre part, la loi de Schwarzschild implique que la même dose conduit à la même dégradation, donc pour obtenir le temps de test équivalent au temps sur site, la dose en test D_t doit être égale à la dose sur site D_s. Le temps de test t_t est donc calculé selon l'équation (66) :

$$t_t = \frac{t_s \,.\, D_{eff}}{I_t^p} \tag{66}$$

Le facteur d'accélération du test est ensuite calculé selon sa définition, c'est-à-dire le rapport du temps sur site au temps de test. L'irradiance a été choisie pour le test à 65 $W.m^{-2}$ (sur la plage UV entre 300 et 400 nm) car c'est la valeur que nous avons utilisée pour les essais sous irradiance en Suntest XXL+. Les résultats sont donnés sur la Figure V-18.

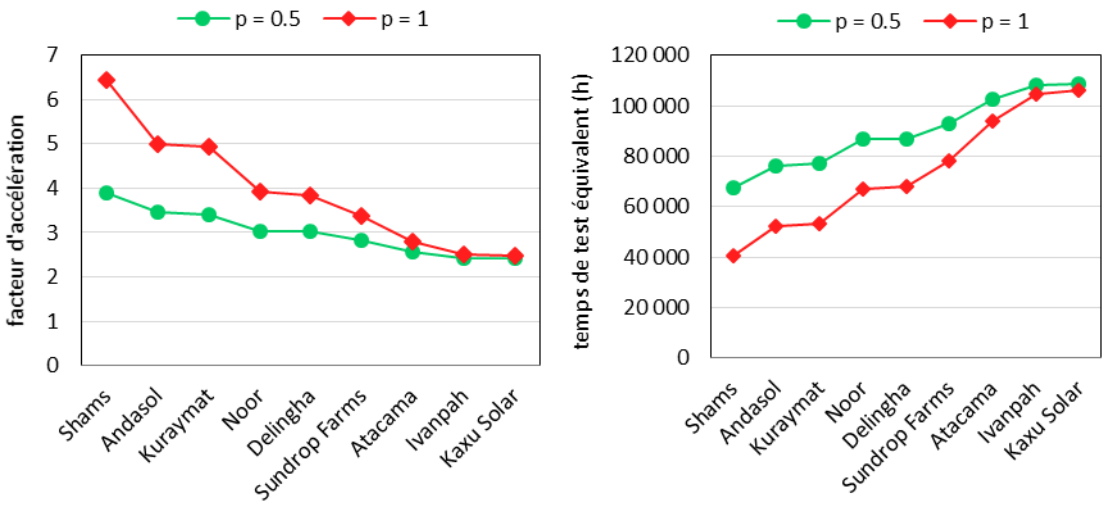


Figure V-18 : Facteur d'accélération (gauche) et temps de test à 65 W.m^{-2} équivalent à 30 ans sur site (droite), pour p = 0,5 et 1. Les sites sont classés par irradiance moyenne croissante.

Les facteurs d'accélération obtenus sont plutôt faibles ; ce qui n'est pas surprenant et peut s'expliquer par le fait que les centrales CSP sont installées sur des sites choisis avant tout pour leur ensoleillement direct élevé. Le calcul des facteurs d'accélération et temps de test a aussi été effectué pour l'enceinte UV5X qui a la plus forte irradiance UV de 205 W.m^{-2}, et les résultats sont montrés sur la Figure V-19.

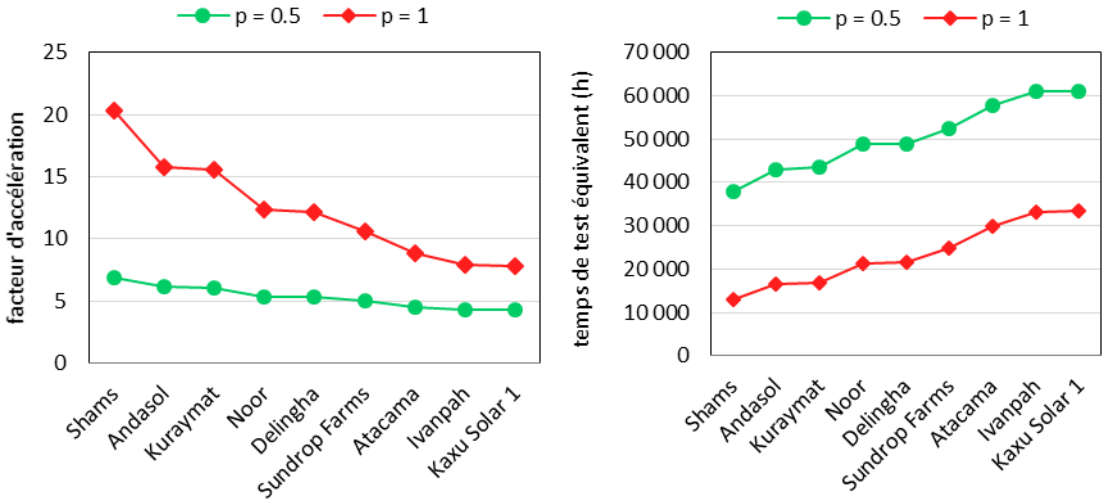


Figure V-19 : Facteur d'accélération (gauche) et temps de test à 205 W.m^{-2} équivalent à 30 ans sur site (droite), pour p = 0,5 et 1. Les sites sont classés par irradiance moyenne croissante.

Même dans ce cas, les temps atteints restent très longs. Par conséquent, un essai accéléré en irradiance mais à la température ambiante serait trop long même avec de fortes intensités lumineuses. Le test accéléré doit par conséquent se faire sous irradiance avec une température supérieure à celle du site pour avoir un facteur d'accélération et donc un temps de test raisonnable ; et une relation est nécessaire pour modéliser le couplage entre ces deux facteurs de stress.

3.4. Couplages

Une fois que tous les facteurs de stress d'intérêt ont été étudiés individuellement, ils doivent être reliés ensemble pour déterminer un facteur d'accélération global.

L'hypothèse la plus simple est qu'il n'y a pas de synergie entre eux, comme vu au chapitre II.6. La relation (67) a donc été proposée, [82] dans laquelle toutes les expressions individuelles sont multipliées entre elles pour donner le facteur d'accélération global A :

$$A = a_T \times a_{RH} \times a_I \times \dots \qquad (67)$$

Cette hypothèse a été appliquée aux essais en chaleur humide. Comme il a été conclu précédemment que cet essai n'était pas approprié pour les sites secs, le couplage a été étudié uniquement pour les sites avec plus de 50 % d'humidité. Le test a été défini à 85°C et 85 % HR puisqu'il s'agit des conditions de la norme PV, [92] et le temps sur site a été fixé à 30 ans. L'énergie d'activation a été fixée à 150 kJ.mol^{-1}, et les deux valeurs précédentes ont été reprises pour n et β. Les résultats sont montrés sur la Figure V-20.

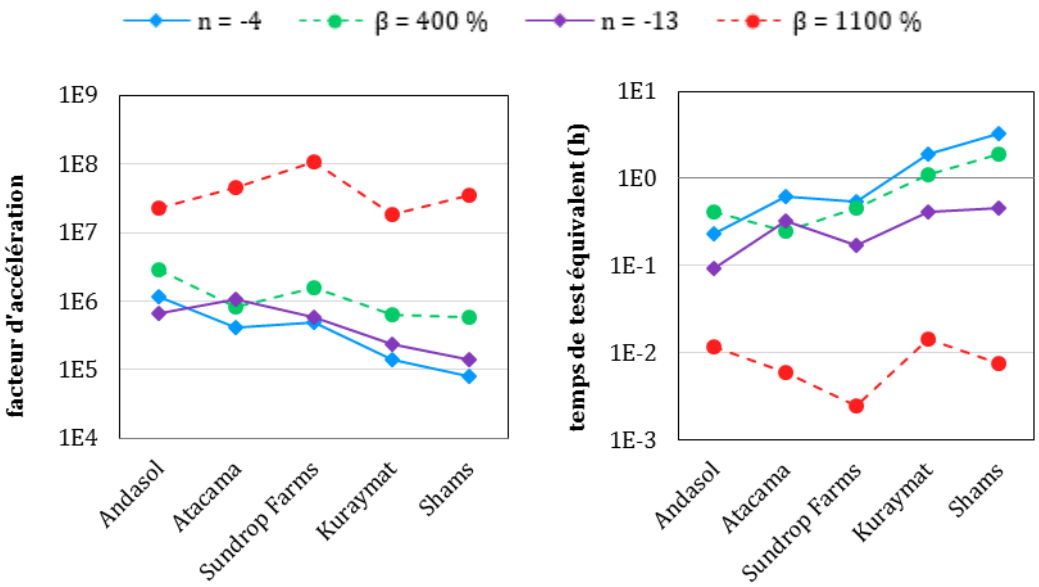


Figure V-20 : Facteur d'accélération (gauche) et temps de test à 85°C et 85% HR équivalent à 30 ans sur site (droite), avec $E_a = 150\ kJ.mol^{-1}$. Les sites sont classés par température moyenne croissante.

Le temps de test en chaleur humide avec les paramètres cinétiques les plus faibles est inférieur à 3 h avec le modèle de Peck et à 1 h avec celui d'Eyring. Pour les paramètres les plus forts, il tend complètement vers zéro. Deux conclusions sont possibles : cet essai en chaleur n'est définitivement pas adapté aux miroirs ou bien la méthode de couplage mène à de mauvaises estimations.

Le facteur d'accélération a d'autre part été calculé en couplant la température et l'irradiance selon la même hypothèse de l'équation (31). L'essai accéléré a été défini à 85°C et 65 W.m^{-1} car ce sont les conditions vues par les miroirs en Suntest XXL+ et le temps sur site a été fixé à 30 ans. L'énergie d'activation a été fixée à 100 ou 150 kJ.mol^{-1}, et les deux valeurs précédentes de 0,5 ou 1 ont été reprises pour p. Comme les résultats

en température ont montré que ce test n'était pas pertinent pour Delingha, le site a été exclu de l'analyse. Les résultats sont représentés sur la Figure V-21.

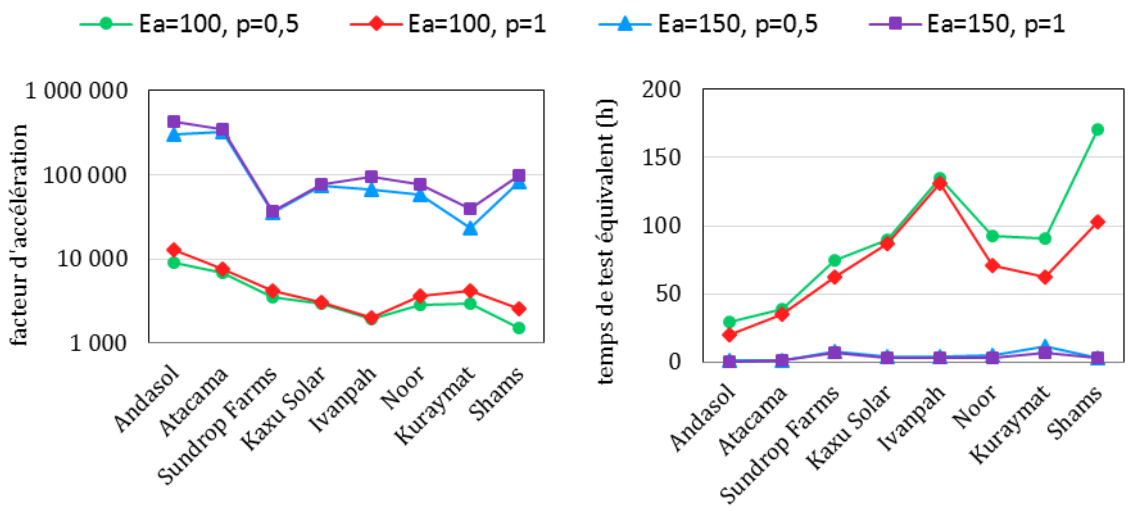


Figure V-21 : Facteur d'accélération (gauche) et temps de test à 85°C et 65 W.m^{-1} équivalent à 30 ans sur site (droite). Les sites sont classés par température moyenne croissante.

Le simple produit des deux facteurs d'accélération individuels conduit de nouveau à des facteurs d'accélération élevés, et donc des temps de test courts qui ne paraissent pas pertinents pour simuler 30 ans sur site. En particulier avec une énergie d'activation élevée, ces temps de test tendent vers zéro et donc ne peuvent pas convenir. On peut d'ailleurs noter que c'est surtout l'énergie d'activation, et donc la température, qui domine ce modèle de vieillissement, et qu'il y a globalement peu d'écart entre les valeurs obtenues avec les deux coefficients de Schwarzschild.

Le même type de plan d'expérience que pour l'humidité pourrait être mené sous irradiance en variant la température à irradiance constante et inversement ; afin de déterminer une énergie d'activation photochimique et de voir si elle diffère de la thermique pure. Ceci permettrait d'améliorer la modélisation du couplage entre température et irradiance. Ces essais n'ont pas pu être menés au cours de cette thèse mais présentent une perspective intéressante.

4. Synthèse

L'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius a été déterminée expérimentalement pour trois miroirs commerciaux et les valeurs obtenues sont dans l'ordre de grandeur attendu pour la dégradation des matériaux polymères. Les paramètres cinétiques des modèles de Peck et d'Eyring pour la chaleur humide ont été déterminés expérimentalement pour deux miroirs commerciaux. Les résultats sont supérieurs à ceux de la littérature, ce qui peut s'expliquer par le fait que les miroirs sont plus sensibles à la chaleur humide que les systèmes PV et microélectroniques encapsulés pour y résister, ou que les modèles ne sont pas adaptés à la dégradation des miroirs.

Ces paramètres cinétiques influencent fortement le facteur d'accélération et donc le temps de test équivalent, par conséquent ils doivent être déterminés aussi précisément que possible. Pour cela, il est préférable d'une part d'utiliser plus de trois conditions de

test afin d'avoir davantage de points pour déterminer la droite, et d'autre part d'utiliser au moins trois échantillons par conditions pour avoir une meilleure détermination de chaque point. De plus, ils doivent être déterminés pour chaque nouveau modèle de miroir, car des miroirs en verre, même proche en termes de structure, ont des paramètres distincts qui changent les résultats de durée de vie. Enfin, ces paramètres sont associés à un mécanisme de dégradation qui doit être le même en essai accéléré que sur site. Des analyses des matériaux devraient donc être effectuées pour le déterminer, mais en pratique, ceci est difficilement réalisable et donc c'est rarement le cas. Sans connaitre ce mécanisme, il est préférable de limiter l'accélération en définissant des conditions d'essai suffisamment proches des conditions sur sites et ainsi de limiter le risque d'un changement de mécanisme.

Les études menées ici ont été basées sur les données météorologiques des sites fournies par *Meteonorm* et non sur des mesures réalisées sur ces sites, ce qui induit une première erreur. L'autre point important est que ces données sont celles de l'atmosphère globale et non des miroirs eux-mêmes. Or, les miroirs ne sont pas à la même température que l'air ambiant car ils sont chauffés par le rayonnement solaire le jour et refroidis par leur rayonnement la nuit, ou encore par le vent, etc. La centrale elle-même concentre le rayonnement solaire, ce qui entraine une hausse de la température dans le champ solaire. Des mesures devraient donc être faites sur les miroirs des centrales existants pour connaitre leur température réelle au cours de l'année, et ainsi affiner le facteur d'accélération. Comme la plage de température est plus étalée, la température effective sera supérieure et donc le facteur d'accélération plus faible et le temps de test plus long, donc un résultat plus réaliste. Ce raisonnement s'applique évidemment aux autres grandeurs météorologiques. L'humidité relative est dépendante de la température d'une part, mais elle sera aussi influencée par les conditions de nettoyage des miroirs qui sont actuellement lavés avec un jet d'eau une fois par semaine. L'irradiance directe est peut-être la moins sujette au microclimat, toutefois dans certaines configurations des centrales à tour, le rayonnement direct réfléchi par un miroir est intercepté par celui placé devant lui, qui reçoit donc une dose d'UV plus importante que celle vue uniquement par la face avant.

En conclusion, les études de durabilité devraient donner une gamme d'estimation de la durée de vie plutôt qu'une valeur définie, en utilisant un calcul d'erreur sur la détermination des paramètres cinétiques mais aussi sur la valeur des données météorologiques des miroirs sur site.

Conclusions

Ce travail porte sur la durabilité des miroirs utilisés dans les centrales solaires à concentration. Le fort investissement initial qu'ils représentent exclut de les remplacer au cours de l'exploitation d'une centrale, actuellement prévue pour durer 30 ans. Les contraintes géographiques imposées pour optimiser le fonctionnement des centrales CSP impliquent que leurs composants sont soumis à des conditions environnementales agressives. Les principaux facteurs de stress reportés dans la littérature sont la température, l'irradiance UV, l'humidité, l'eau, le vent, le sable et les poussières. Certaines zones ont de plus des facteurs de stress spécifiques, tels que le brouillard salin en bord de mer ou le dioxyde de soufre près des industries. L'état de l'art dressé au début de travail a montré que les études actuellement menées sur les miroirs appliquaient des conditions d'essais combinant certains de ces facteurs de stress, en s'appuyant sur des normes établies dans d'autres domaines tels que le solaire thermique et photovoltaïque, le secteur automobile, les polymères, peintures et vernis… Or, la transposition de ces essais s'est faite sans considération des mécanismes de dégradation des matériaux, puisque ceux-ci ne sont pas aisés à appréhender. Les critères de réussite ou d'échec aux essais normés d'un panneau photovoltaïque par exemple ne peuvent évidemment pas s'appliquer à un miroir, puisque leurs propriétés fonctionnelles sont radicalement différentes. La démarche s'est donc résumée à comparer les résultats des essais à des dégradations obtenues en exposition extérieure de manière qualitative. Les essais ont ainsi été évalués plus ou moins pertinents en fonction de leur capacité à reproduire les phénomènes observés, en particulier au niveau de la perte de réflectance spéculaire et de l'allure des corrosions éventuelles. La dégradation a été assez peu étudiée en termes de changement dans les matériaux, en particulier dans les couches de protections. Les essais sélectionnés font l'objet d'une prénorme pour le vieillissement des miroirs solaires, mais dont la pertinence est déjà critiquée dans la littérature. Les essais ne sont en effet pas à même de reproduire les dégradations observées sur site, mêmes prolongés au-delà des temps définis. Les études se poursuivent donc pour améliorer cette première ébauche de normalisation.

Une méthode pour mener une étude de durabilité et définir des essais permettant d'aller vers la prédiction de durée de vie existe pourtant dans la littérature, dans des domaines plus matures tels que l'étude des matériaux polymères, le solaire thermique plan ou encore la microélectronique. Cette thèse a donc commencé l'application de cette méthode, présentée dans le chapitre II, au domaine du CSP. L'analyse de risque a été extraite de l'état de l'art, les études de durabilité ayant déjà identifié les facteurs de stress mentionnés précédemment. De plus, les miroirs monolithiques sont protégés par des peintures composées de polymères, il semble donc cohérent qu'ils soient sensibles aux mêmes facteurs de stress.

Une fois les stress présents sur les sites déterminés, la méthodologie recommande d'étudier chacun d'entre eux individuellement afin d'isoler leurs effets sur les

échantillons. Nous avons donc sélectionné les principaux facteurs de stress mis en évidence dans la littérature, qui sont pour rappel la température, l'irradiance UV, l'humidité et le brouillard salin. L'étude des synergies entre les facteurs de stress intervient dans un deuxième temps ; c'est un vaste sujet considérant les combinaisons possibles qui n'a pas été traité dans ce travail mais constitue une des perspectives.

Des expositions en extérieur ont été réalisées sur trois sites avec des climats distincts dans le cadre du projet DURASOL : INES (Le Bourget-du-Lac), Cadarache et PIMENT (Saint-Pierre de la Réunion). Le retour d'expérience du laboratoire sur les essais en extérieur a montré que le support impacte les dégradations des échantillons et rend difficiles les interprétations. Un nouveau support a donc été conçu dans le cadre de cette thèse afin de limiter au maximum les interactions avec l'échantillon, et a été utilisé sur les sites d'INES et de Cadarache pour exposer les miroirs. Pour des raisons techniques, il n'a pas encore pu être mis en place à PIMENT et les échantillons ont été exposés sur un autre type de rack. De même, les expositions initialement prévues à l'université de Corse ont été retardées par des difficultés techniques et n'ont pas pu débuter dans le cadre de cette thèse.

Le travail expérimental s'est concentré sur l'étude des miroirs verre car ce sont les plus utilisés dans les centrales CSP. De plus, les études sur les miroirs aluminium avaient déjà conduit à une prénorme publiée au début de cette thèse. L'étude a porté sur quatre types de miroirs monolithiques épais, un miroir monolithique fin et un miroir laminé.

Obtenir des échantillons représentatifs d'une production en évolution permanente, puisque le CSP n'est pas tout à fait mature, et en quantité suffisante est une tâche complexe. Ce constat a été souligné par l'un des miroirs monolithiques en particulier, qui présentait une grande dispersion entre les échantillons dans la plupart des essais et dont la composition des peintures était différente d'un lot à l'autre. Par conséquent, l'ensemble des miroirs n'a pas pu être testé dans chaque essai.

Les essais à température constante ont montré qu'elle provoquait des dégradations et donc qu'elle tenait un rôle autre que celui d'accélérer les dégradations initiées par d'autres facteurs de stress, trop souvent négligé dans la littérature. Ainsi, sans ces essais, il aurait pu être conclu des essais sous irradiance en face avant que l'irradiance UV détériorait l'argent, alors que les dégradations observées sont davantage liées à la température. Au contraire pour les expositions en face arrière, l'irradiance UV entraine des dégradations plus importantes que dans tous les autres essais. Elle provoque une rupture de liaisons dans les liants qui mène à une perte de charges. Les essais en irradiance de la face arrière et en chaleur humide se sont révélés être les plus agressifs pour les miroirs. Ce résultat était attendu car l'irradiance UV est le premier facteur de stress pour les peintures et la pertinence de l'essai en chaleur humide est discutée dans la littérature.

Malgré des temps d'expositions extérieures encore courts, des premières corrélations ont pu être établies avec les essais accélérés. Elles ont mis en avant l'impact du brouillard salin, provoquant une corrosion par les bords de l'argent, et de l'irradiance UV qui entraine une rupture des liaisons des liants dans les peintures. L'effet de l'eau liquide stagnant sur les échantillons a aussi été déduit des résultats, malgré l'absence d'essais accélérés propres à ce facteur de stress. Les hypothèses sont toutefois renforcées

par leur accord avec la littérature, qui a mis en avant de multiples fois les dégradations causées par l'eau. En particulier, la dissolution des charges comme le carbonate de calcium obtenue dans ce travail est en cohérence avec le mécanisme proposé par plusieurs études.

Les plans d'expériences mis en œuvre ont été conçus pour étudier l'impact des facteurs de stress séparément, mais aussi pour permettre la détermination des paramètres cinétiques propres aux miroirs pour les modèles de facteurs de stress reportés dans la littérature. Cette démarche a été menée avec succès pour les essais en température, qui montrent une bonne corrélation avec la loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation ont été calculées entre 90 et 150 $kJ.mol^{-1}$, ce qui est en accord avec les valeurs recensées dans la littérature pour la dégradation des polymères. Les essais en chaleur humide ont également permis de déterminer les paramètres cinétiques de deux modèles choisis parmi la multitude disponible pour ce facteur de stress. Le coefficient de Peck a été obtenu entre – 5 et – 12, tandis que celui d'Eyring était entre 400 et 1100 %, en fonction du miroir. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature, bien que plus élevées. Ceci n'est pas incohérent, considérant que les miroirs sont plus sensibles à la chaleur humide que les systèmes reportés, c'est-à-dire des systèmes microélectroniques ou des panneaux photovoltaïques. L'énergie d'activation en conditions humides a également été calculée, et obtenue entre 90 et 190 $kJ.mol^{-1}$, ce qui est assez proche des valeurs précédentes. Le calcul n'a pas pu être effectué pour l'irradiance, compte tenu des problèmes de contrôle de la température des échantillons lors des essais. Le coefficient de Schwarzschild a été supposé compris entre 0,5 et 1 à partir des données de la littérature pour la suite de la démarche.

Les données météorologiques de neuf centrales CSP implantées à travers le monde ont été extraites du logiciel *Meteonorm®*. Les variations de température, humidité et irradiance UV ont été analysées pour en extraire des grandeurs effectives plus représentatives que les moyennes traditionnellement employées, bien que ce travail précurseur soit à compléter dans le cas de l'humidité.

La combinaison des deux points précédents a permis d'estimer des durées de vie des miroirs sur les sites, en considérant que seuls les facteurs de stress étudiés intervenaient. Dans tous les cas, les résultats obtenus dépendent beaucoup des paramètres cinétiques ; ceux-ci doivent donc être déterminés avec précision pour améliorer la fiabilité des prédictions de durée de vie. Les études de durabilité devraient donner une gamme d'estimation de la durée de vie plutôt qu'une valeur définie, en utilisant un calcul d'erreur sur la détermination des paramètres cinétiques mais aussi sur la valeur des données météorologiques des miroirs sur site.

Une autre façon d'aborder le problème a montré qu'une température inférieure à 100°C était suffisante pour simuler le niveau de stress subi en 30 ans sur les sites choisis en 1000 h d'essai, durée qui parait raisonnable. Les modèles mathématiques divergent pour les sites avec une humidité relative faible, soit inférieure à 50 % en moyenne annuelle. Les temps de test obtenus avec l'humidité seule peuvent paraitre raisonnables pour les autres sites, néanmoins le couplage avec la température mène à des temps de test négligeables. Ces résultats renforcent la conclusion que le test en chaleur humide n'est pas représentatif pour des miroirs, surtout voués à être utilisés dans des sites

désertiques. Les estimations des temps de test pour l'irradiance sont au contraire élevées, même dans des enceintes avec une forte irradiance. Ceci est cohérent au regard de l'irradiance importante sur les sites CSP, qui sont principalement choisis sur ce critère. Le couplage avec la température est donc nécessaire pour réduire le temps de test.

Les estimations basées sur un seul stress sont forcément réduites par la combinaison de plusieurs stresses, d'autant plus si des synergies existent. Une première hypothèse de couplage proposée dans la littérature a été essayée, mais elle mène à des temps de tests quasiment négligeables qui ne sont pas réalistes. Une meilleure approche sera donc à mettre en place en perspective de ce travail.

Pour terminer, le travail réalisé au cours de cette thèse a permis, avec succès, d'appliquer au CSP une méthodologie de prédiction de la durée de vie développée dans des domaines plus matures.

Perspectives

Ce travail a permis la modélisation de trois des facteurs de stress identifiés dans la littérature : la température, l'irradiance UV et l'humidité. Beaucoup d'autres facteurs de stress ont été identifiés dans la littérature ; la même démarche d'étude individuelle devrait donc être menée sur chacun d'entre eux.

L'effet de l'eau liquide a en particulier était mis en évidence à la fois dans la littérature et dans ce travail. En revanche, la seule relation mathématique que nous avons pu trouver dans la littérature pour modéliser son effet prend en compte uniquement le temps de contact de l'eau avec le matériau. Or, nous savons que dans le cas des miroirs, la corrosion de l'argent ne peut se produire qu'une fois que l'eau a traversé les couches de peintures. Nous ne prenons pas en considération ici la corrosion par les bords qui est un cas à part. Une relation basée sur une loi de Fick pourrait être donc établie pour modéliser ce phénomène ; cela implique toutefois de connaitre le coefficient de diffusion de l'eau dans chaque couche de peinture. Ce coefficient peut être mesuré à l'aide d'un perméamètre, mais les peintures doivent dans ce cas être déposées séparément sur un substrat qui ne limite pas la diffusion. Cette expérience nécessite donc d'obtenir les peintures utilisées par les fabricants de miroirs sous leur forme initiale afin de préparer des échantillons spécifiques ; une tâche difficile compte tenu de la confidentialité maintenue par les fabricants et de la production qui évolue régulièrement.

La corrosion par les bords pourrait être quantifiée en mesurant la progression du front au fur et à mesure du vieillissement. Cette caractérisation a été mise en place au laboratoire mais s'est révélée plus délicate qu'envisagé de prime abord. Le front de corrosion ne survient pas forcément de manière régulière, formant plutôt des points de corrosion à différents endroits qui grossissent plus ou moins vite pour se rejoindre. Une simple mesure de la largeur corrodée avec une règle peine donc à représenter cette évolution. La mise en place du banc de photographie au cours de cette thèse permet de prendre des photos de bien meilleure qualité que celles prises sans, et ainsi d'envisager un traitement d'image par un logiciel pour calculer l'aire corrodée. Des premiers essais ont validé cette méthode mais n'ont pas été présentés au cours de ce manuscrit, car l'automatisation du traitement reste à améliorer pour garantir une cohérence du calcul au cours du vieillissement et donc la qualité du suivi.

Les dégradations sur les sites d'application résultent de plusieurs facteurs de stress et probablement de synergies entre eux. Pour définir un essai accéléré représentatif de ces dégradations, la deuxième étape de la méthodologie impliquent donc d'explorer les couplages entre deux facteurs, puis davantage. Considérant le nombre facteurs de stress potentiels, ce travail représente donc de vastes campagnes expérimentales. Elles pourront cependant être réduites par les résultats des essais avec un seul facteur de stress et une analyse théorique. Par exemple, l'essai en chaleur humide provoque des dégradations non représentatives liées à ces conditions trop agressives pour les miroirs, il semble donc pertinent de le retirer de la liste des couplages potentiels. De même,

l'humidité ne sera sans doute pas capable d'accentuer les dégradations d'un miroir déjà couvert d'eau liquide ou de brouillard salin.

Quelques analyses des matériaux ont été réalisées en particulier par FTIR-ATR sur les peintures externes. Elles ont mis en évidence des variations dans leur composition qui permettent d'appréhender les mécanismes de dégradation en jeu. Ces analyses devraient être complétées par celles des couches intermédiaires et primaires, en retirant les couches successives de peinture comme lors de l'étude des échantillons de référence. Cette étude permettrait de connaitre la profondeur de la dégradation, et peut-être d'établir des liens avec la perte de réflectance. D'autre part, l'analyse de la tranche des échantillons vieillis par MEB et EDX n'a pas pu aboutir au cours de cette thèse, mais constitue une étude des plus intéressantes. Elle pourrait mettre en évidence la formation de bulles et de fissures dans les peintures, ainsi que la migration ou la disparition de charges et la formation de nouveaux composés.

D'autre part, les causes de la perte de réflectance spéculaire devraient être investiguées d'un point de vue matériaux en caractérisant les évolutions de la couche d'argent. Celle-ci est notamment susceptible de former des complexes avec des chlorures ou des sulfates, ou encore des agglomérats augmentant la rugosité et donc le caractère diffus. Cette caractérisation pourrait par exemple s'effectuer par MEB et EDX ou par DRX. La difficulté principale de cette étude réside dans le fait que l'argent est inaccessible pour ces méthodes, hormis par les bords. L'une des solutions envisagées est le retrait des peintures par voie chimique, déjà utilisée dans un petit nombre d'études ; la voie mécanique utilisée pour les analyses FTIR-ATR abime trop la surface métallique. Quelques essais succincts ont été tentés à la fin de ce travail mais sans aboutir à un résultat satisfaisant, cette étude a donc été laissée en perspective.

L'importance de mesurer le microclimat des échantillons a été soulignée plusieurs fois dans la littérature. Des mesures de température sur des échantillons témoins ont été démarrées sur le site d'INES, et les premiers résultats ont montré des différences importantes avec la température ambiante. Elles n'ont pas été présentées dans ce manuscrit car le retour d'expérience est encore trop récent pour autoriser des corrélations avec les dégradations ou le calcul d'une température effective pertinentes. Ces mesures seront par contre poursuivies au sein du laboratoire et utilisées dans les études ultérieures prévues sur le microclimat des échantillons lors des expositions extérieures.

Un autre point capital mais complexe à mettre en œuvre réside dans la mesure de la quantité d'eau stagnant sur les échantillons ainsi que du temps de mouillage. Ce travail devra commencer par une étude bibliographique des systèmes existants dans la littérature, et s'accompagner d'une critique quant à leur application aux miroirs solaires.

Nous pouvons donc conclure que l'analyse du microclimat nécessite des développements spécifiques appuyés sur des recherches bibliographies, et pourrait constituer un sujet de thèse qui est d'ailleurs en réflexion au laboratoire.

Recommandations pour les études de durabilité

Le travail expérimental réalisé a mis en évidence plusieurs points de vigilance à prendre en compte pour conduire à de meilleures prédictions de durée de vie. Des recommandations générales pour améliorer la qualité des vieillissements accélérés sont listées ci-dessous.

Enceintes de vieillissement accéléré

Les équipements de vieillissement accéléré disponibles dans le commerce sont conçus pour étudier un grand nombre de matériaux. Il est donc du ressort des chercheurs de vérifier les spécificités liées à leurs échantillons pour s'assurer que les conditions fixées sont bien celles qui s'appliquent sur le matériau d'intérêt.

Les enceintes mettant en œuvre de fortes irradiances ont pour effet de chauffer les matériaux ; or la température accélère le vieillissement. Le contrôle de celle-ci devrait donc être réalisé sur le matériau d'intérêt, à l'aide d'un échantillon témoin exposé dans les mêmes conditions de vieillissement.

La mutualisation des équipements de vieillissement, souvent onéreux, est intéressante pour les laboratoires ; elle doit cependant s'effectuer avec précautions dans le cas où les matériaux et systèmes étudiés sont radicalement différents, en particulier si certains rejettent des composés contaminant l'enceinte lors de leur dégradation.

Qualité des échantillons

La qualité des échantillons est primordiale pour pouvoir comparer l'impact des différents facteurs de stress. L'ensemble des essais devrait être mené avec un même lot d'échantillons, afin de s'affranchir des changements réguliers dans la production. Ce lot doit être aussi homogène que possible et de qualité. Ce point est néanmoins dépendant des fabricants, puisqu'ils sélectionnent seuls les échantillons qu'ils fournissent aux laboratoires de recherche. Une caractérisation des propriétés à l'état initial devra donc être menée sur chaque échantillon pour éliminer ceux qui présentent une trop grande disparité avec le reste du lot.

Expositions extérieures

Les expositions extérieures représentent un travail conséquent à maintenir sur une longue durée. Or, les opérateurs, les équipements de mesures et les protocoles sont amenés à évoluer régulièrement au cours d'une thématique de recherche. Il faut donc être particulièrement vigilant et rigoureux pour mener des expositions extérieures sur une durée permettant d'obtenir des dégradations significatives. Le support utilisé doit aussi être choisi avec soin pour minimiser son impact sur les dégradations.

ANNEXES

Annexe I. Essais accélérés appliqués aux miroirs

Protocoles utilisés par les organismes de recherche.

Institut	CEA	CENER	CIEMAT	DLR	LNEG	Cranfield University
Température	70-100°C tps dép dég					
Cycle thermique		IEC 61215, 10.11 200 cycles	IEC 61215, 10.11 = IEC 62108 10.6 150 cycles	IEC 61215, 10.11 = IEC 62108 10.6 150 cycles	IEC 61215, 10.11 = IEC 62108 10.6 200 / 1000 / 2000 cycles	
Chaleur humide	IEC 61215 = IEC 62108, 10.7a 1000 h et 10.7b 2000h	IEC 61215 = IEC 62108, 10.7a 1000 h	IEC 61215 = IEC 62108, 10.7a 1000 h et 10.7b 2000h	IEC 61215 = IEC 62108, 10.7a 1000 h et 10.7b 2000h	IEC 61215 = IEC 62108, 10.7a 1000 h et 10.7b 2000h	
Humidité gelée	ISO 9142, D.3		IEC 62108, 10.8 1500 h	IEC 62108, 10.8 1500 h	IEC 62108, 10.8 1500 h	
Condensation	ISO 22975-3:2014 > 600 h	ISO 6270-2 480 h	ISO 6270-2 480 h	ISO 6270-2 480 h	ISO 6270-2 : 480 h ISO 6270-1 : 480 / 720 / 1440 h	
Cycle thermique + condensation		ISO 6270-2 10 cycles	4h 40°C + 4h 85°C + 16h 40°C 100% HR 10 cycles	4h 40°C + 4h 85°C + 16h 40°C 100% HR 10 cycles	IEC 62108, 10.6, TCA1 modif + ISO 6270-2	
Irradiance Xenon	Suntest XXL, 70°C 3000 h				ASTM G155 1200 h	
Irradiance UV	90 à 205 W/m², 70°C, 3000 à 10 000 h	IEC 61215 10.10 15 kWh/m²	UVA Cube 400 1000 h	UVA Cube 400 1000 h	ISO 16474-3 1000 h	

Protocoles utilisés par les organismes de recherche (suite).

Institut	CEA	CENER	CIEMAT	DLR	LNEG	Cranfield University
Irradiance UV / HR		ISO 11507 1000 h	ISO 11507 2000 h	ISO 11507 2000 h	ISO 16474-3 2000 h	
Irradiance UV + eau	ISO 16474-2 4000 cycles (30min)				ISO 16474-2, A.4 ? cycles (120min)	
NSS	ISO 9227 480 à 3000 h	ISO 9227 480 h	ISO 9227 480 à 3000 h	ISO 9227 480 h	ISO 9227 480 à 1500 h	
CASS		ISO 9227 120 h	ISO 9227 120 à 480 h	ISO 9227 120 à 480 h	ISO 9227 480 à 1000 h	
Kesternich			DIN 50018 / ISO 6988 10 à 50 cycles	DIN 50018 / ISO 6988 10 à 50 cycles	DIN 50018 / ISO 3231 / ISO 6988 10 / 20 / 30 cycles	
Erosion	IEC 60068-2-68		futur	futur		MIL 810 G 0,003 à 2 h
Abrasion			ISO 11998 100 - 50 000 cycles ISO 9211-4 100 - 10 000 cycles	ISO 11998 100 - 50 000 cycles ISO 9211-4 100 - 10 000 cycles	ISO 11998 200 cycles	ASTM 2486 400 cycles
Cross Cut			ISO 2409	ISO 2409	ISO 2409	
Divers	Alternance 200h Xenon + 200h NSS 10 cycles	Grêle : ISO 9806			Gaz polluants en faible concentration : ISO 21207, 2 à 3 semaines ISO 10062	

Protocoles utilisés par les fabricants de miroirs en verre.

fabricant	AGC [244]	Flabeg [245]	Guardian[246]	Saint Gobain [247]	Taiwan Glass [248]	PPG [249]
type de miroir	minces et épais	épais	épais et laminés	épais	épais	épais
nom	AGC SunMirrox	Flabeg	CFM / CFL	St Gobain	Yueda	PPG
Cycle thermique	-20°C à 75°C, jusqu'à 100% HR	DIN EN ISO 6270-2 10 cycles	120 jours	EN ISO 1279-2 480 h	ISO 61215 50 cycles (300 h) ou 10 cycles : 4h à 90ºC + 4h à -40ºC + 16 h à 40ºC 100% HR (240 h)	
Humidité	EN1036	DIN EN ISO 6270-2 480 h	3500 h	DIN EN ISO 6270-2 480 h	DIN EN ISO 6270-2 480 h	
Chaleur humide			8500 h			85/85
Irradiance UV	UVA 340, 60°C, 39W/m²			Florida test PV3930_DE_1994-08-01(VW) 1600h	1000h à UV AF=14x spectre solaire ASTM G173-03	
Irradiance UV + eau	EMMAQUA, ASTM D4364		EMMAQUA, 3500 MJ/m2			
NSS	ISO 9227	DIN EN ISO 9227 480 h	3500 h	DIN EN ISO 9227 480 h	ISO 9227 480 h	
CASS	ISO 9227	DIN EN ISO 9227 120 h	3500 h	DIN EN ISO 9227 120 h	ISO 9227 120 h	ASTM B368, DIN 50021 240h
Abrasion					ISO 11998 375 cycles	
Cross Cut				EN ISO 2409	ISO 2409	
Divers			Résistance au vent			

Protocoles utilisés par les fabricants de miroirs en aluminium ou polymère.

Fabricant	Skyfuel	3M	Konica Minolta	Alanod	Alcan	Almeco	Alubond
type miroir	polymère	polymère	polymère	aluminium	aluminium	aluminium	aluminium
nom	Reflectech	3M 1100	KM	Miro-Sun	SO 992, 990, 980	Vega SP / VWR	alubond
Température							ASTM D976
Cycle thermique	ASTM D 6944, B 30 cycles	IEC 62108 10.6.3					
Humidité						ISO 4623 500 h	ISO 6270-2, ASTM D 2247-02 : 600 h
Chaleur humide		IEC 62108 10.7.3.b					
Humidité gelée	IEC 62108, 10-8 10 cycles	IEC 62108 10.8.3	IEC 62108 6 cycles				
Eau (immersion)	ASTM D 870 30 jours		Eau salée 3,5% sel, 24°C, 21 jrs	Eau bouillante 72h (3 cycles)			
Condensation				ISO 6270-2, p2 3000 h			
Cycle thermique + condensation	ASTM D 4587 100 cycles						
Irradiance UV			UAWS		ASTM G53-96 3000h	ISO 4892-3 1000 h	ASTM GC 154-06 3000 h
Irradiance UV / HR	ASTM G 155 12 000 h						
Irradiance UV + eau				immersion eau déssalée + UV-C, 24 h			

Protocoles utilisés par les fabricants de miroirs en aluminium ou polymère.

Fabricant	Skyfuel	3M	Konica Minolta	Alanod	Alcan	Almeco	Alubond
type miroir	polymère	polymère	polymère	aluminium	aluminium	aluminium	aluminium
nom	Reflectech	3M 1100	KM	Miro-Sun	SO 992, 990, 980	Vega SP / VWR	alubond
NSS	ASTM B 117 500 h	ISO 9227 > 480 h		ISO 9227 3000h	DIN 50021 SS 3000h	ASTM B 117 ISO 9227 3000 h	ISO 9227, ASTM B 117-07 3000 h
CASS					DIN 50021 ESS 1000h		
Abrasion	ASTM D 4060 30 cycles ASTM D 968 2L de sable		Taber, Sand blasting	DIN 58 196 T5			
Bend test				DIN EN ISO 1519		BS EN ISO 1519	DIN EN 13523-7 ASTM D 4145-83
Cross Cut						EN ISO 2409	
Divers			cycle salissure puis nettoyage	DIN 50928, 9.5 : 168 h	pH : 1 à 12,5 DIN EN ISO 3665, 3000h	BS EN ISO 6272-1	ASTM D696-03 ASTM D 4752

Annexe II. Protocole de traitement des spectres FTIR-ATR

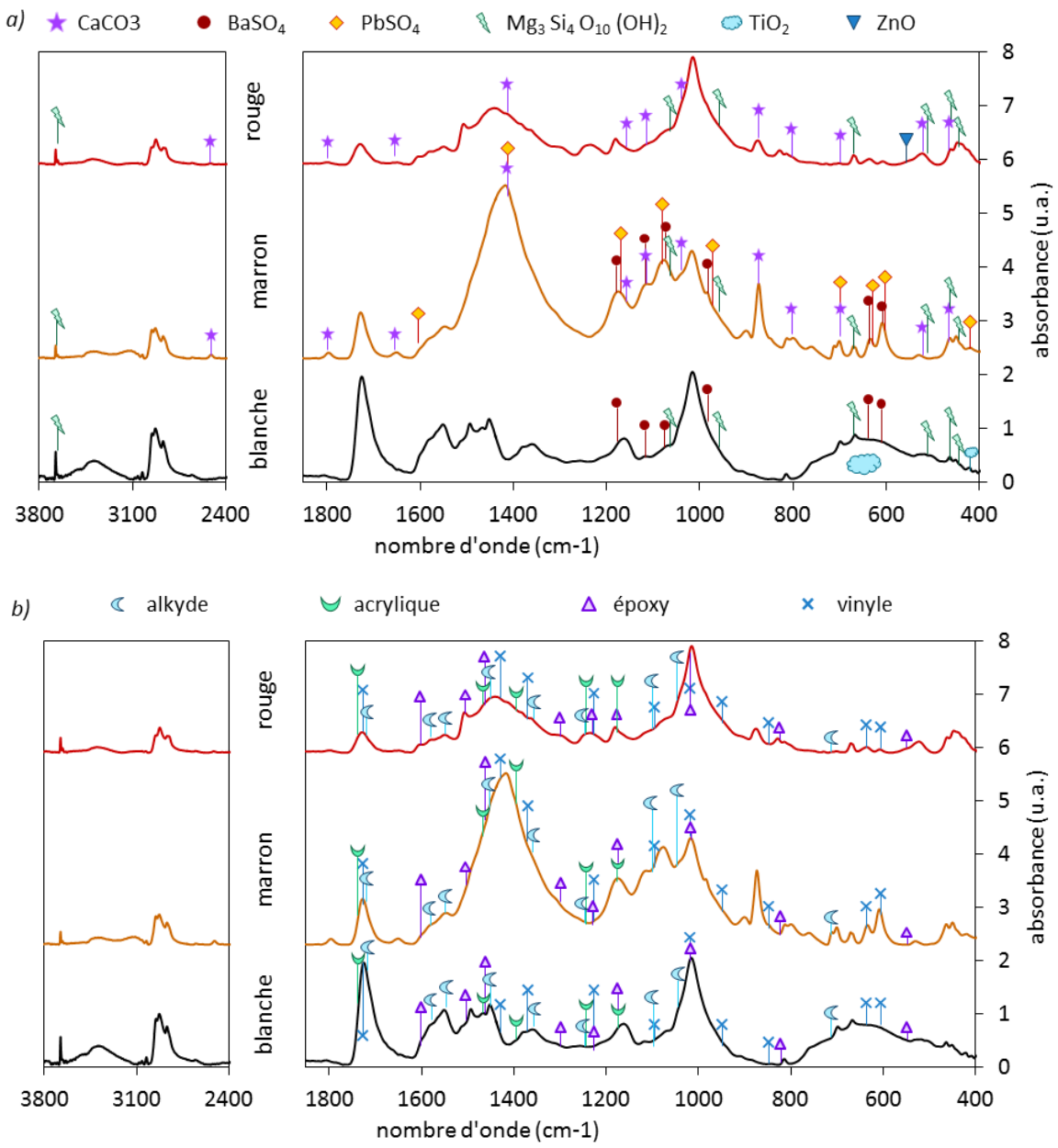
Les spectres FTIR-ATR bruts sont difficilement comparables puisque l'intensité des bandes d'absorption dépend de la pression exercée sur l'échantillon et que le serrage de l'échantillon sur le cristal d'ATR est manuel. De plus, la ligne de base n'est pas plane et les spectres peuvent être bruités en fonction de l'humidité de l'atmosphère dans la salle de mesure.

Tous les spectres bruts ont donc été retraités avec le même protocole décrit ci-dessous, à l'aide du logiciel OPUS qui est également celui utilisé pour réaliser les mesures.

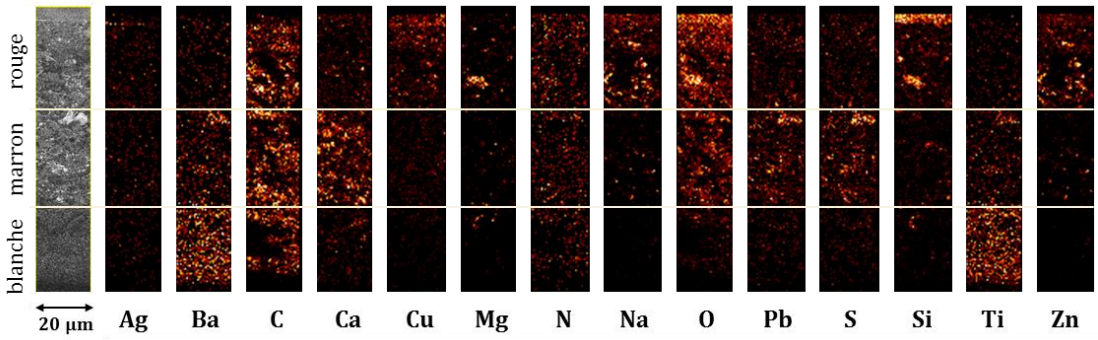
1) **Coupure du spectre** en-dessous de 380 cm^{-1} : la mesure est faite jusqu'à 312 cm^{-1} mais l'extrémité est souvent bruitée, inexploitable et fausse le reste du traitement, elle a donc été supprimée.
2) **Compensation H_2O et CO_2** : permet de retirer le bruit dû à l'atmosphère.
3) **Correction ATR étendue** : permet de recaler les positions des pics pour éliminer la dérive de l'ATR par rapport à un spectre en transmission et réalise une première remise à plat.
   - Nombre de réflexions ATR : 1
   - Angle d'incidence : 45°
   - Indice de réfraction moyen de l'échantillon : 1.5
   - Cristal : Diamant
4) **Correction de la ligne de base** : permet de mettre l'ensemble du spectre à plat.
   - Mode : Linéaire
   - Correction élastique concave additionnelle : 5 itérations
   - Création de la ligne de base manuellement pour correspondre au mieux au spectre
5) **Normalisation** : permet d'homogénéiser la hauteur d'un pic à une valeur d'absorbance arbitraire de 2 sur tous les spectres, quelle que soit la pression exercée pendant l'enregistrement.
   - Mode : Normalisation Min-Max (règle le maximum du pic à 2 et le minimum à 0 ; et applique la dilatation à tout le spectre)
   - Gamme spectrale du pic : 1050 à 850 cm^{-1}. Le pic de normalisation a été choisi arbitrairement. La normalisation a été essayée avec plusieurs pics et celui à 1010 cm^{-1} a donné les meilleurs résultats en termes de cohérence et de reproductibilité du traitement et a donc été sélectionné.

Ce traitement possède un aspect dépendant de l'opérateur que nous n'avons pas pu écarter, en revanche tous les spectres ont été traités par le même opérateur pour limiter la variation.

Annexe III. Spectres FTIR-ATR et EDX



Spectres d'absorption en ATR des peintures rouge, marron et blanche du miroir A, avec l'identification a) des charges ou b) des liants.

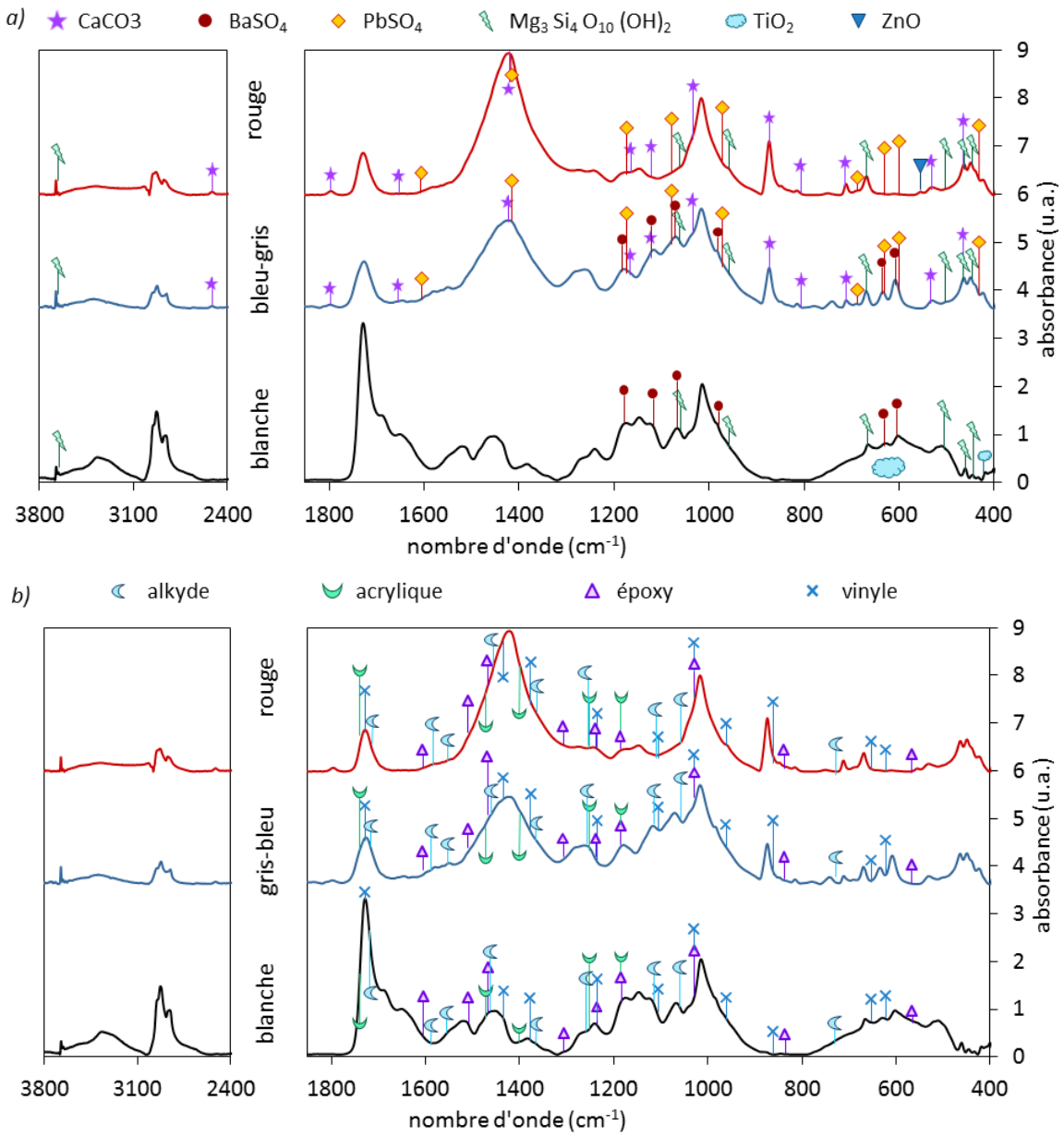


Analyse EDX du miroir A de référence.

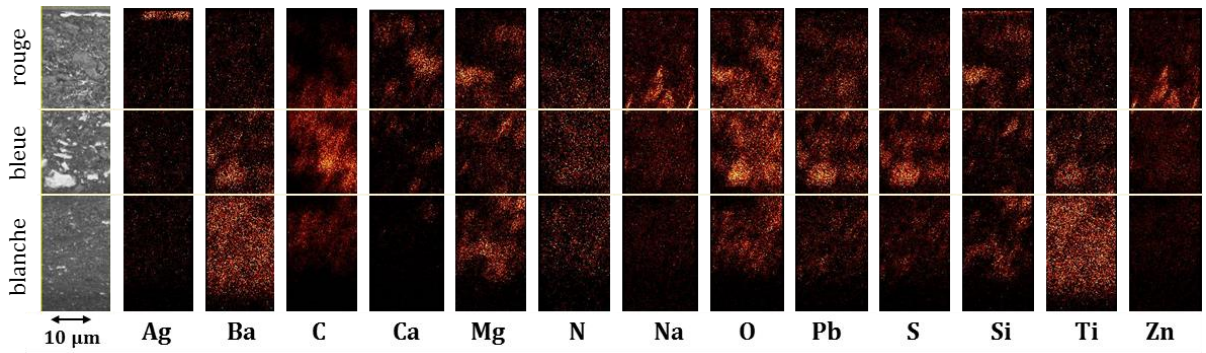
Tableau des nombres d'ondes des bandes du spectre FTIR-ATR de la peinture blanche du miroir A, les composés ou liaisons associés à chaque bande et les nombres d'ondes des bandes théoriques de ces composés. Un « ? » signifie que le composé n'a pas été identifié, un « * » qu'une bande associée à un composé identifié devrait apparaitre.

ν (cm^{-1}) spectre A	Liaison ou composé associé	ν (cm^{-1}) theorique
3670	talc	3670
3660	talc	3660
3500-3100	OH	
3080	?	
3060	?	
3025	?	
2950	CH (liants)	
2930	CH (liants)	2900
2870	CH (liants)	
1725	acrylique	1740
	vinyle	1730
	alkyde	1710
1600	epoxy	1600
1585	alkyde	1575
1550	alkyde	1550
1515	?	
1495	epoxy	1500
1470	?	
*	epoxy	1460
*	acrylique	1460
1450	alkyde	1450
*	vinyle	1430
1400	acrylique	1400
1380	?	
*	vinyle	1370
1355	alkyde	1350
1310	epoxy	1300
1270	?	
1250	alkyde	1250
	acrylique	1250
*	epoxy	1230
1210	vinyle	1220
1160	BaSO4	1180
	acrylique	1175
	epoxy	1175

ν (cm^{-1}) spectre A	Liaison ou composé associé	ν (cm^{-1}) theorique
*	BaSO4	1120
1110	?	
*	alkyde	1100
*	vinyle	1100
1070	BaSO4	1070
*	talc	1060
1050	alkyde	1050
1010	epoxy	1025
	vinyle	1020
980	BaSO4	980
960	talc	960
940	vinyle	945
905	?	
880	?	
840	vinyle	845
815	epoxy	825
760	?	
750-400	TiO2	650
720	alkyde	720
700	?	
665	talc	665
635	BaSO4	635
	vinyle	630
605	BaSO4	605
	vinyle	600
585	TiO2	585
550	TiO2	550
	epoxy	550
500	talc	500
460	talc	460
445	talc	445
420	TiO2	420
407	talc	407



Spectres d'absorption en ATR des peintures rouge, bleu-gris et blanche du miroir B, avec l'identification a) des charges ou b) des liants.

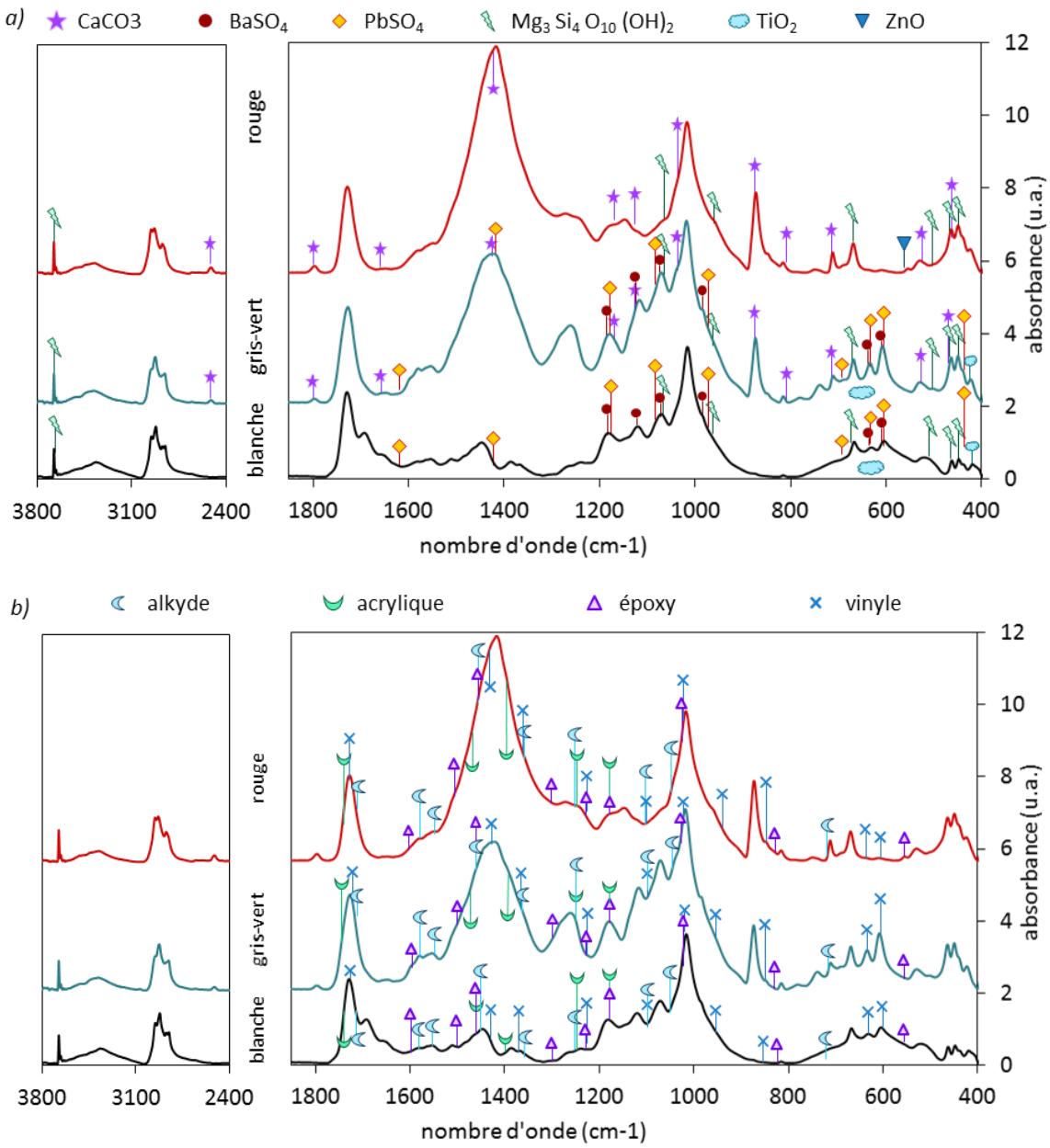


Analyse EDX du miroir B de référence.

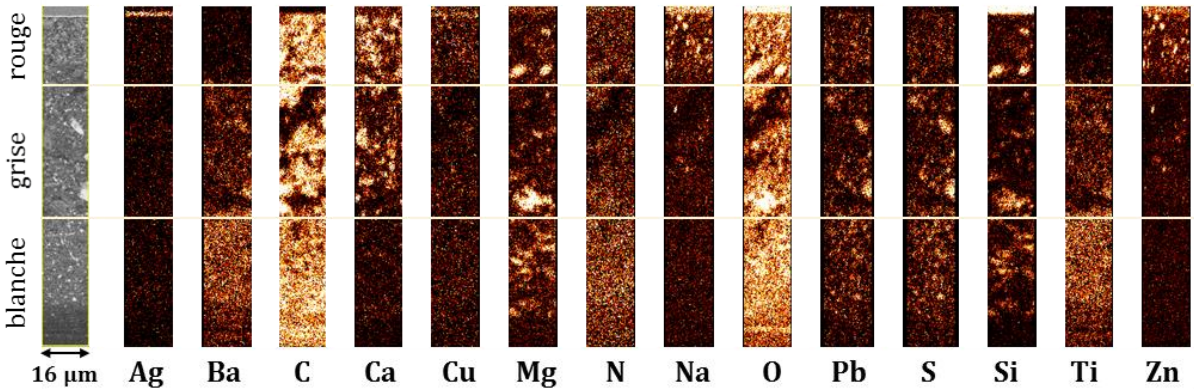
Tableau des nombres d'ondes des bandes du spectre FTIR-ATR de la peinture blanche du miroir B, les composés ou liaisons associés à chaque bande et les nombres d'ondes des bandes théoriques de ces composés. Un « ? » signifie que le composé n'a pas été identifié, un « * » qu'une bande associée à un composé identifié devrait apparaitre.

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
3670	talc	3670
3660	talc	3660
3500-3100	OH	
2950	CH (liants)	
2930	CH (liants)	
2850	CH (liants)	
1725	acrylique	1740
	vinyle	1730
	alkyde	1710
1690	?	
1650	mélamine	1640
	mélamine	1620
*	epoxy	1600
*	alkyde	1575
1550	alkyde	1550
1525	mélamine	1525
	epoxy	1510
1450	mélamine	1475
	acrylique	1460
	epoxy	1460
	alkyde	1450
	vinyle	1430
	mélamine	1430
1380	acrylique	1400
	vinyle	1370
	alkyde	1350
1300	mélamine	1300
	epoxy	1300
1270	?	
1240	mélamine	1250
	alkyde	1250
	acrylique	1250
	epoxy	1240
	vinyle	1220

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
1175	BaSO4	1180
	acrylique	1175
	epoxy	1175
1150	?	
1120	BaSO4	1120
*	alkyde	1100
*	vinyle	1100
1070	BaSO4	1070
	talc	1065
	mélamine	1060
1045	alkyde	1050
1010	epoxy	1025
	mélamine	1025
	vinyle	1020
985	BaSO4	980
960	talc	960
945	vinyle	945
845	vinyle	845
830	epoxy	825
750-400	TiO2	650
720	alkyde	720
665	talc	665
630	BaSO4	635
	vinyle	630
600	BaSO4	605
	vinyle	600
585	TiO2	585
550	epoxy	550
	TiO2	550
510	talc	500
460	talc	460
445	talc	445
420	TiO2	420
407	talc	407



Spectres d'absorption en ATR des peintures rouge, gris-vert et blanche du miroir C, avec l'identification a) des charges ou b) des liants.

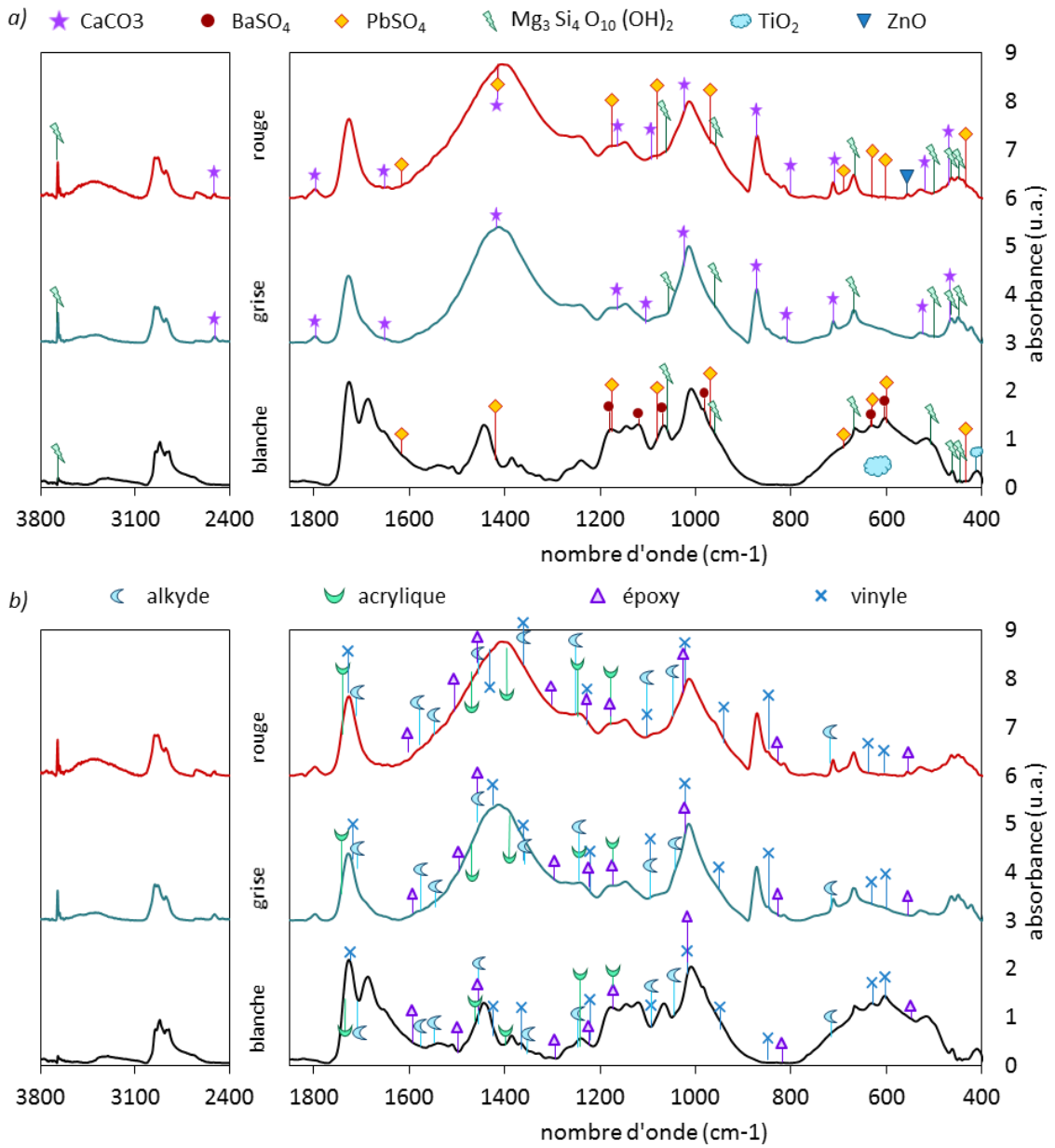


Analyse EDX du miroir C de référence.

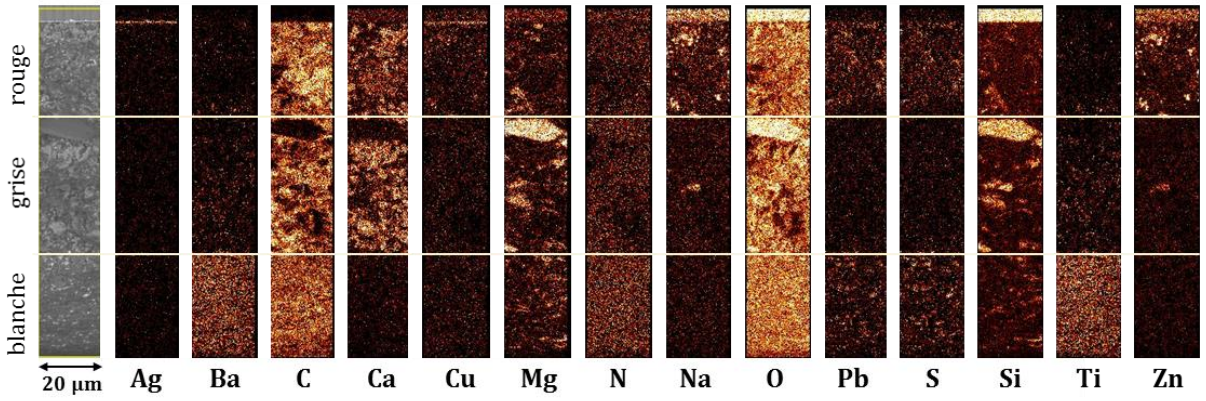
Tableau des nombres d'ondes des bandes du spectre FTIR-ATR de la peinture blanche du miroir C, les composés ou liaisons associés à chaque bande et les nombres d'ondes des bandes théoriques de ces composés. Un « ? » signifie que le composé n'a pas été identifié, un « * » qu'une bande associée à un composé identifié devrait apparaitre.

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
3670	talc	3670
3660	talc	3660
3500-3100	OH	
2950	CH (liants)	
2920	CH (liants)	
2870	CH (liants)	
2850	CH (liants)	
1730	acrylique	1740
	vinyle	1730
	alkyde	1710
1700	?	
1655	mélamine	1650
1630	ZnO	1630
1580	epoxy	1600
	alkyde	1575
1555	alkyde	1550
1510	epoxy	1500
1485	?	
1460	acrylique	1460
	epoxy	1460
1450	alkyde	1450
	vinyle	1430
1390	acrylique	1400
1370	vinyle	1370
1350	alkyde	1350
1300	epoxy	1300
1260	?	
*	alkyde	1250
*	acrylique	1250
1240	?	
*	epoxy	1230
*	vinyle	1220

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
1180	BaSO4	1180
	PbSO4	1175
	acrylique	1175
	epoxy	1175
1140	?	
1120	BaSO4	1120
*	alkyde	1100
*	vinyle	1100
1070	PbSO4	1080
	BaSO4	1070
	talc	1060
*	alkyde	1050
1015	epoxy	1025
	vinyle	1020
980	BaSO4	980
970	PbSO4	970
960	talc	960
945	vinyle	945
845	vinyle	845
815	epoxy	825
710	alkyde	720
690	PbSO4	690
665	talc	665
630	BaSO4	635
	PbSO4	630
	vinyle	630
605	BaSO4	605
	PbSO4	600
	vinyle	600
520	talc	500
460	talc	460
445	talc	445
420	TiO2	420
410	talc	410



Spectres d'absorption en ATR des peintures rouge, grise et blanche du miroir D, avec l'identification a) des charges ou b) des liants.

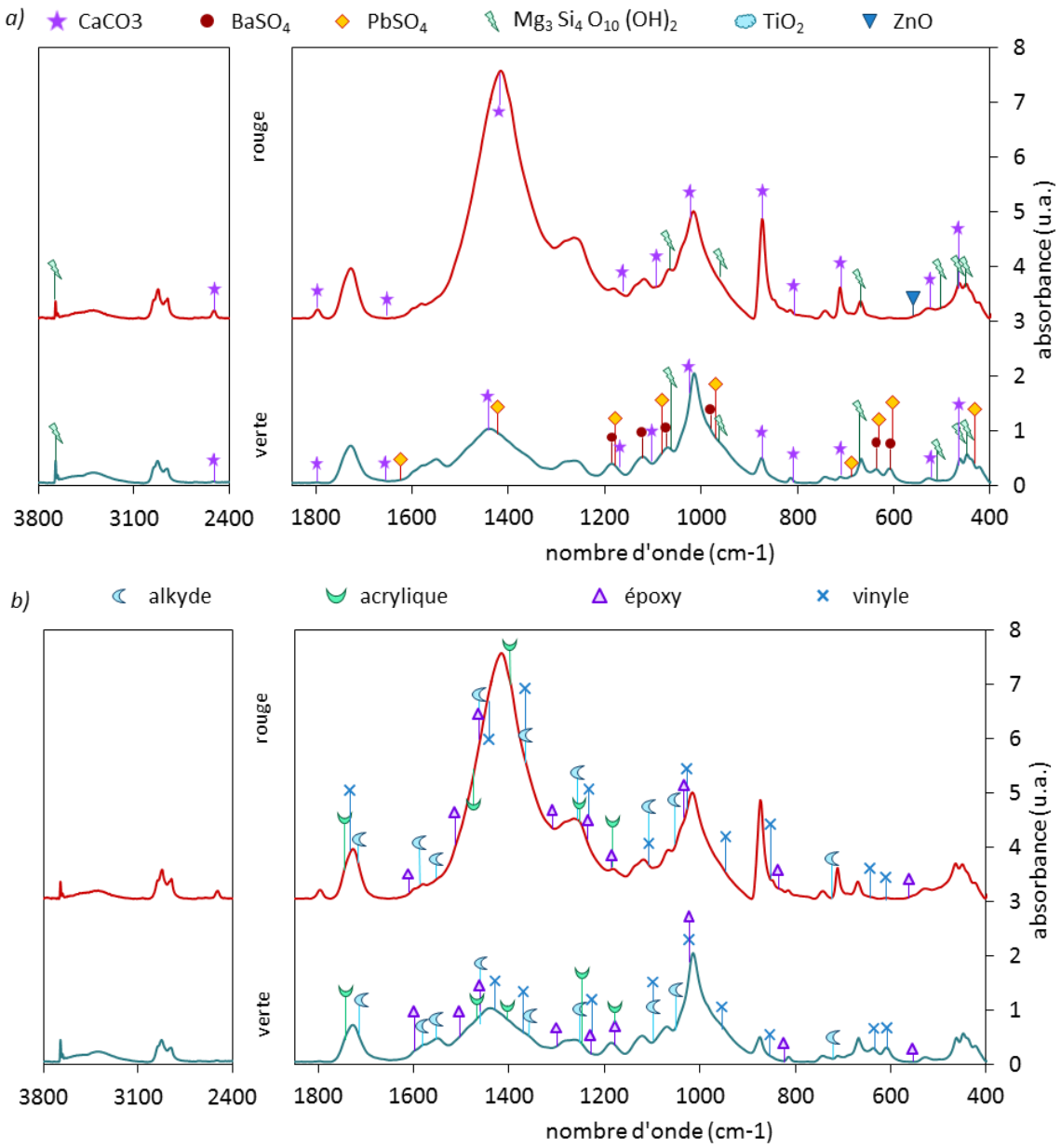


Analyse EDX du miroir D de référence.

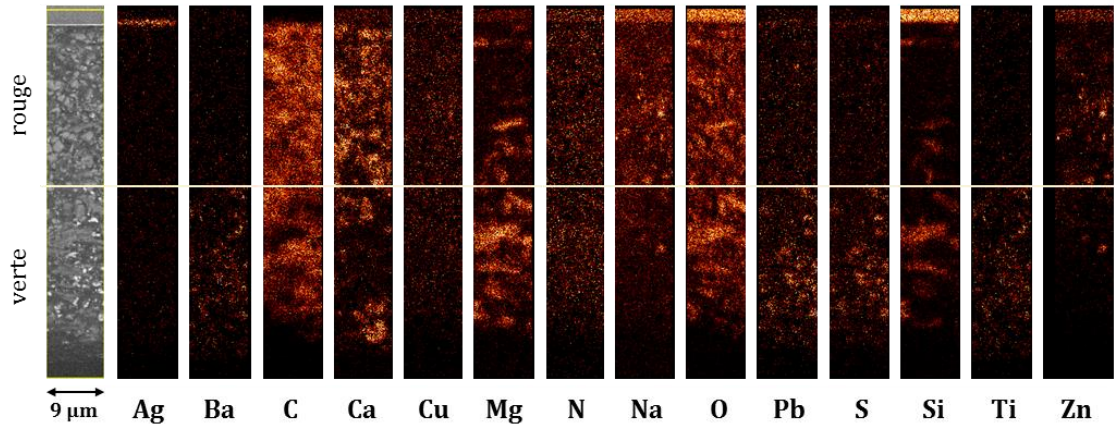
Tableau des nombres d'ondes des bandes du spectre FTIR-ATR de la peinture blanche du miroir D, les composés ou liaisons associés à chaque bande et les nombres d'ondes des bandes théoriques de ces composés. Un « ? » signifie que le composé n'a pas été identifié, un « * » qu'une bande associée à un composé identifié devrait apparaitre.

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
3670	talc	3670
3660	talc	3660
3500-3100	OH	
2945	CH (liants)	
2920	CH (liants)	
2865	CH (liants)	
2850	CH (liants)	
1725	acrylique	1740
	vinyle	1730
	alkyde	1710
1685	?	
1650	mélamine	1650
1600	epoxy	1600
1540	alkyde	1550
1510	epoxy	1500
1440	acrylique	1460
	epoxy	1460
	alkyde	1450
	vinyle	1430
1380	acrylique	1400
1365	vinyle	1370
1340	alkyde	1350
1325	?	
1305	mélamine	1300
	epoxy	1300
1265	mélamine	1270
1240	alkyde	1250
	acrylique	1250
	epoxy	1230
	vinyle	1220

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
1175	BaSO4	1180
	PbSO4	1175
	acrylique	1175
	epoxy	1175
1140	?	
1120	BaSO4	1120
*	alkyde	1100
*	vinyle	1100
1065	BaSO4	1070
	PbSO4	1080
*	alkyde	1050
1030	mélamine	1030
	epoxy	1025
1010	vinyle	1020
980	BaSO4	980
965	talc	960
945	vinyle	945
765	?	
665	talc	665
630	BaSO4	635
	PbSO4	630
	vinyle	630
605	BaSO4	605
	PbSO4	600
	vinyle	600
510	talc	500
460	talc	460
445	talc	445
430	PbSO4	430
420	TiO2	420
410	talc	410



Spectres d'absorption en ATR des peintures rouge et verte du miroir F, avec l'identification a) des charges ou b) des liants.



Analyse EDX du miroir F de référence.

Tableau des nombres d'ondes des bandes du spectre FTIR-ATR de la peinture verte du miroir F, les composés ou liaisons associés à chaque bande et les nombres d'ondes des bandes théoriques de ces composés. Un « ? » signifie que le composé n'a pas été identifié, un « * » qu'une bande associée à un composé identifié devrait apparaitre.

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
3670	talc	3670
3660	talc	3660
3500-3100	OH	
2950	CH (liants)	
2925	CH (liants)	
2870	CH (liants)	
2855	CH (liants)	
2515	CaCO3	2515
1800	CaCO3	1800
1725	acrylique	1740
	vinyle	1730
	alkyde	1710
1650	CaCO3	1650
1600	epoxy	1600
1580	alkyde	1575
1545	alkyde	1550
1480	epoxy	1500
1435	epoxy	1460
	acrylique	1460
	alkyde	1450
	vinyle	1430
	CaCO3	1420
1400	acrylique	1400
1370	vinyle	1370
	alkyde	1350
1275	epoxy	1300
1255	alkyde	1250
	acrylique	1250
*	epoxy	1230
*	vinyle	1220
1180	BaSO4	1180
	PbSO4	1180
	acrylique	1175
	epoxy	1175

v (cm-1) spectre B	Liaison ou composé associé	v (cm-1) theorique
1120	BaSO4	1120
*	alkyde	1100
*	epoxy	1100
*	CaCO3	1100
1070	BaSO4	1070
	PbSO4	1070
	talc	1065
*	alkyde	1050
1010	epoxy	1025
	vinyle	1020
980	BaSO4	980
960	talc	960
945	vinyle	945
875	CaCO3	870
815	CaCO3	800
740	?	
710	CaCO3	710
665	talc	665
630	BaSO4	635
	PbSO4	630
	vinyle	630
605	BaSO4	605
	PbSO4	600
	vinyle	600
510	talc	500
470	CaCO3	470
460	talc	460
450	talc	445
430	PbSO4	430
410	talc	410

Annexe IV. Équipements de vieillissement

1. Support d'échantillons

Pour les essais en température et les essais en chaleur humide, le même support d'échantillon a été utilisé. Il s'agit du support métallique ci-dessous, qui maintient les échantillons de manière oblique avec un minimum de contact avec le support.

Support d'échantillons pour les essais en température et en chaleur humide

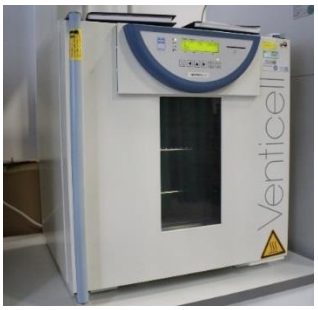
Bien qu'il ait été utilisé pour tous les essais, ce support n'est pas idéal. Les résultats ont montré que des dégradations apparaissaient au niveau des points de contact entre la partie métallique et les échantillons, en particulier dans le cas des essais avec l'humidité. Ces points de contact sont en effet des zones de condensation et de rétention d'eau qui amènent un stress supplémentaire sur les échantillons. Pour les prochaines campagnes de vieillissement, un isolant en téflon devrait être placé entre les échantillons et le métal pour limiter la corrosion, et si possible, un moyen d'évacuer l'eau devrait être mis en place.

2. Enceintes de température

2.1. Venticell

Les enceintes Venticell sont fournies par CTS. [250] Elles fonctionnent avec une circulation d'air chaud forcée par un ventilateur. La température est constante, elle est réglable entre la température ambiante et jusqu'à 250°C. L'évolution de la température est régulée par un détecteur de température PT100.

Dans le cadre des projets liés à la durabilité des miroirs, les trois enceintes sont utilisées à une température constante de 70°C, 85°C ou 100°C. Elles sont utilisées avec un fonctionnement continu : les échantillons sont directement entrés ou sortis en ouvrant la porte sans arrêter l'enceinte et en manipulant le support d'échantillons avec des gants anti-brûlure.



Enceinte Venticell

2.2. Nabertherm

Cette enceinte est un modèle N30/85HA fourni par Nabertherm. [251] Elle permet de faire des essais en température sur une plage de 30 à 850°C. Elle fonctionne avec une convection à chauffage électrique et permet une bonne répartition thermique même pour des températures peu élevées. Elle a été utilisée à 130°C dans le cadre de cette thèse.

Enceinte Nabertherm

2.3. VTU 60/60

L'enceinte VTU 60/60 [252] est fournie par Vöstch, maintenant fusionné avec WeissTechnik. Elle est faite en tôles d'acier à double paroi. Le chauffage électrique est assuré par des résistances tubulaires en acier inoxydable. Un débit d'air recyclé assure la transmission de la chaleur dans le volume utile de l'appareil. La plage de fonctionnement en température de l'enceinte est de 20 à 250°C, en valeur constante ou en cycle.

Elle a été utilisée à 115°C dans le cadre de cette thèse.

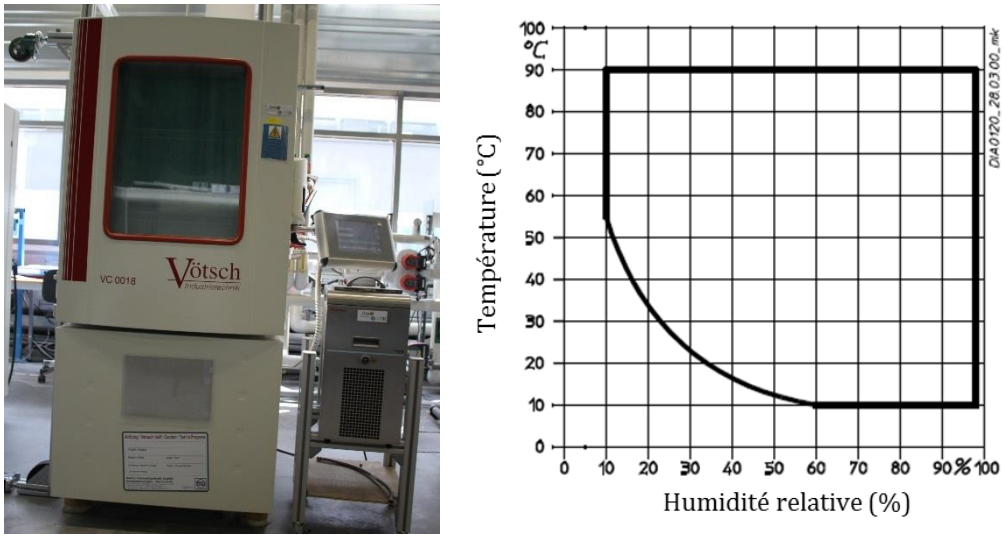
Enceinte VTU 60/60

3. Enceintes de chaleur humide

3.1. VC0018

L'enceinte VC0018 [253] est fournie par Vötsch. Cette enceinte de vieillissement permet de faire des essais sur une plage de température de -10 à 90°C et avec une humidité relative de 10 à 98%.

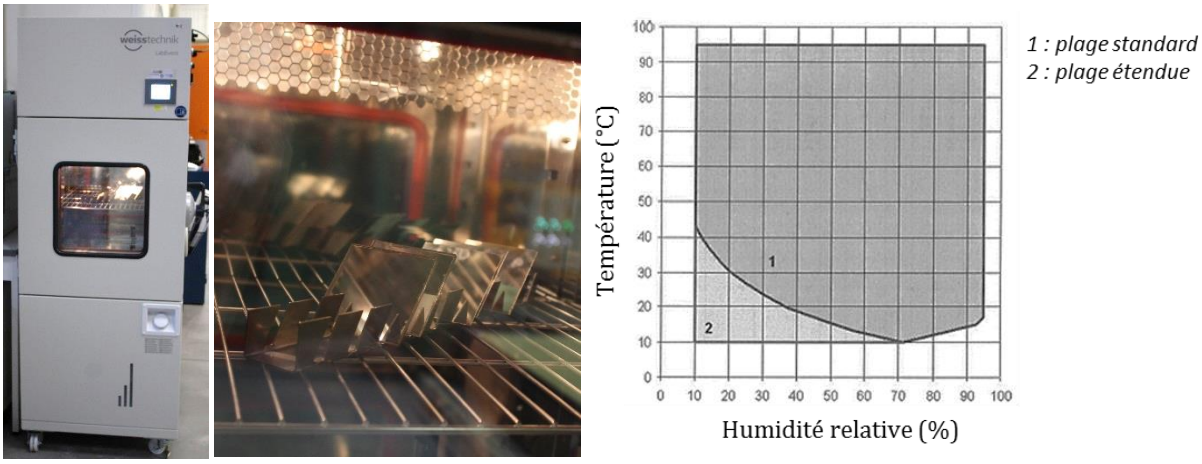
Pour les essais en humidité seule, les échantillons sont positionnés sur le support décrit au début de cette annexe. Cependant, l'enceinte est également équipée d'un support d'échantillons avec refroidissement qui permet de faire des essais de condensation.



Enceinte VC0018 et plage d'hygrométrie utilisable.

3.2. WKL 100/40

L'enceinte WKL 100/40 [254] est fournie par WeissTechnik. La chambre d'essai est en acier inoxydable poli et dispose d'un grand hublot. Elle permet de faire des essais sur une plage de température de -40 à 95°C et avec une humidité relative de 10 à 95%.

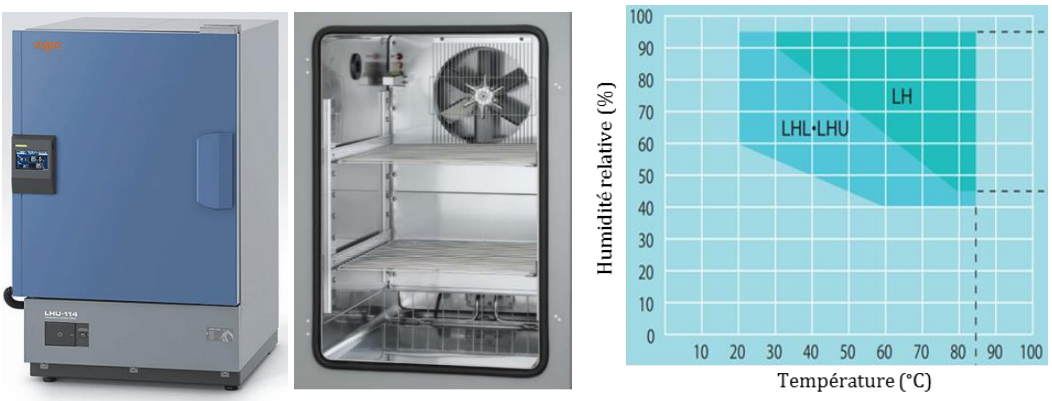


Enceinte WKL 100/40, support d'échantillon et plage d'hygrométrie utilisable.

3.3. LHU-114

Les enceintes LHU-114 [255] sont fournies par ESPEC.

Ces enceintes peuvent fonctionner de -20 à +85°C en température seule, ou selon le diagramme d'hygrométrie ci-dessous en température et humidité.



Enceinte LHU-114 et plage d'hygrométrie utilisable.

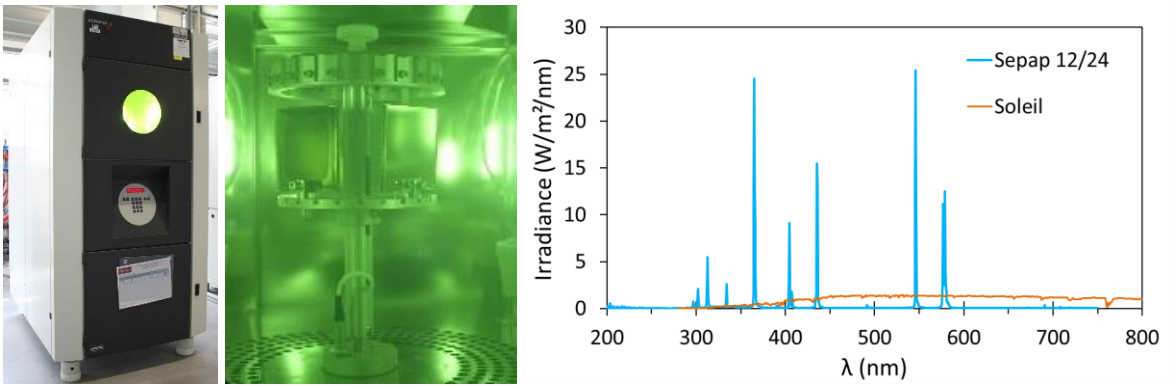
4. Enceintes d'irradiance

4.1. Sepap 12/24

L'enceinte Sepap 12/24 [256] est fournie par ATLAS. Elle est issue d'études approfondies menées par une équipe de spécialistes en photochimie de l'ICCF à l'Université Clermont-Auvergne sur la durabilité des matériaux polymères.

La chambre est équipée de quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression (Novalamp RVC 4000W), réparties dans les quatre angles. Ces lampes sont protégées par une enveloppe en verre borosilicaté qui permet de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 295 nm, et ainsi éviter que les échantillons ne reçoivent des longueurs d'ondes plus courtes que celles du spectre solaire. Le spectre d'émission des lampes est représenté ci-dessous. Elles ont une puissance d'irradiance de 90 W/m^2 dans la gamme de longueurs d'onde UV (295 à 410 nm). La température est fixée à 70°C et elle contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde platine en contact avec l'un des échantillons. Le taux d'humidité dans la chambre n'excède pas les 3 %. Elle possède un carrousel porte-échantillons au centre, qui tourne à la vitesse 4 tours.min^{-1}.

L'enceinte est calibrée à l'aide de films d'étalonnage élaborés à partir de polyéthylènes additivés et garantis par le CNEP. La calibration s'effectue à chaque changement de lampes ou de sonde de température.



Enceinte Sepap 12/24 (gauche), carrousel et lampes (milieu) et spectre d'émission (droite) des lampes et du soleil (reference Air Mass 1.5, ASTM G173-03).

Un cache est positionné contre l'échantillon, du côté intérieur de la tourelle, afin de masquer totalement la face non exposée à l'irradiance. Cela permet d'étudier uniquement la dégradation de la face directement exposée et ainsi de séparer les phénomènes d'irradiance avant et arrière. Ce cache est un miroir monolithique fin, positionné avec le verre contre l'échantillon. L'objectif était d'avoir un cache opaque aux UV, relativement peu sensible à la dégradation dans les conditions de test et n'absorbant pas le rayonnement afin de ne pas chauffer la face ainsi cachée.

4.2. Suntest XXL+

L'enceinte Suntest XXL+ [257] est fabriquée par ATLAS. Une maintenance de l'équipement est effectuée par ATLAS tous les ans.

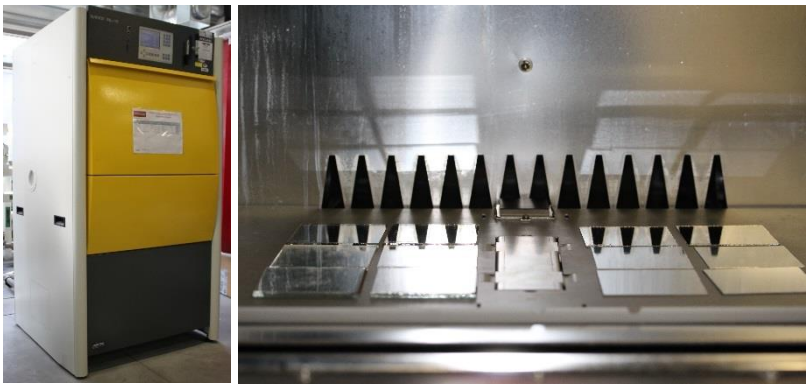
La température est régulée sur l'air dans la chambre, elle peut être réglée dans une plage de 20°C à 70°C (en fonction de la température ambiante).

La plage de réglage du taux d'humidité est comprise entre 20 % et 95 %. L'humidification de la chambre d'essai est assurée par 4 atomiseurs à ultrasons. La Suntest XXL+ est équipée d'un système de pulvérisation programmable pour simuler des cycles de pluie. De l'eau déminéralisée est utilisée pour la pulvérisation.

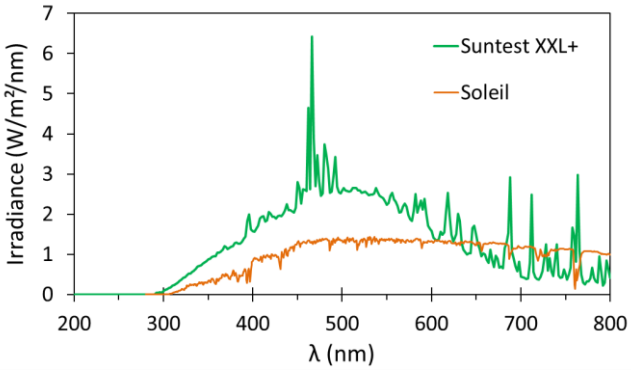
Elle est équipée de lampes au xénon NXE 1700 spécialement conçues pour les essais de vieillissement visant à reproduire les conditions extérieures. La lumière est filtrée pour reproduire l'allure du spectre solaire, avec une intensité supérieure afin d'accélérer le vieillissement. Le spectre d'émission des lampes est représenté ci-dessous. La puissance d'irradiance peut-être réglée entre 30 et 65 W/m² dans la gamme de longueurs d'onde UV (entre 300 et 400 nm). Les lampes au xénon sont remplacées toutes les 1500 h.

L'enceinte peut être utilisées avec des valeurs constantes ou en programmant des cycles. Notamment, elle permet d'alterner des phases de pluie et des phases d'irradiance pour simuler un environnement extérieur.

Les échantillons sont posés à plat sur le plateau de l'enceinte, ainsi une des 2 faces n'est pas exposée à l'irradiance.



Enceinte Suntest XXL+ et zoom sur le plateau avec les échantillons



Spectre d'émission des lampes et du soleil (reference Air Mass 1.5, ASTM G173-03).

4.3. UV5X

L'enceinte UV5X a été conçue sur mesure pour le CEA par AMC/AMTC, [258] dans le cadre de l'Equipex DURASOL. [29] Les objectifs de cette enceinte étaient de pouvoir tester des panneaux PV complets ou des miroirs entiers, avec des cycles de température et d'humidité ou en conditions constantes et avec une puissante irradiance. Elle a été livrée en 2015 et sa mise en route fait partie du travail réalisé au cours de cette thèse.

Les dimensions intérieures de l'enceinte sont : 220 x 150 x 284 cm.

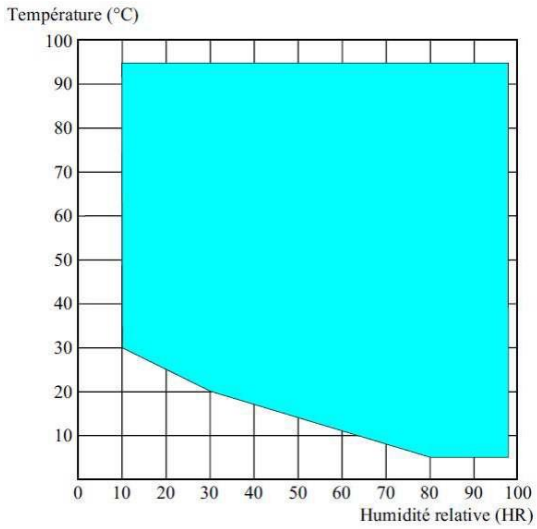
L'enceinte UV5X permet de réguler la température (T), l'humidité relative (HR) et la dose de rayons ultra-violets (UV). Le contrôle de l'humidité et l'utilisation de l'irradiance sont facultatifs. Cette dernière est quantifiée en nombre de fois celle délivrée par le soleil ; UV5X signifie 5 fois la dose d'UV reçue à la surface de la Terre.

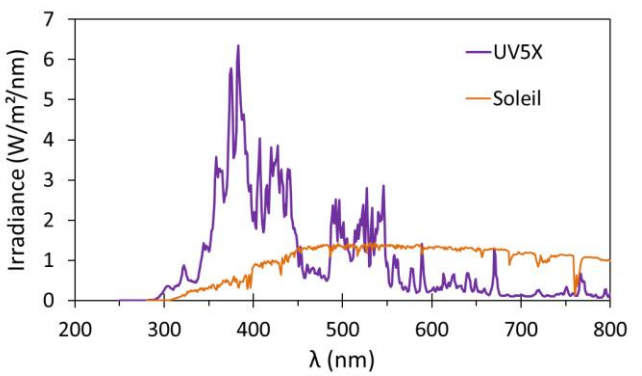
Les valeurs limites de ces paramètres sont consignées dans le Tableau 1, et une gamme plus précise de la température utilisable en fonction de l'humidité relative souhaitée est donnée en-dessous. De plus, l'irradiance ne peut être utilisée qu'avec une température minimum de 20 °C. L'enceinte est équipée de 6 lampes HTC 2000-349 fabriquées par Osram, qui sont situées sur un support dédié à l'extérieur de la chambre climatique. En effet, les fortes conditions de température et humidité atteintes au cours des essais auraient abimé les lampes si elles avaient été placées à l'intérieur. Des vitres borosilicatées assurent la transmission de la lumière sur la surface dédiée à l'exposition, et permettent également de filtrer les longueurs d'ondes inférieures à 280 nm pour rester représentatif du spectre solaire. De plus, ces lampes dégagent une forte chaleur en fonctionnement qui aurait perturbée le contrôle de la température dans la chambre. Le

spectre d'émission des lampes est représenté ci-dessous. Elles ont une puissance d'irradiance de 205 W/m² en moyenne dans la gamme de longueurs d'onde UV (280-400 nm).

	T (°C)	HR (%)	UV (x dose soleil)
Minimum	- 40	5	0
Maximum	+ 100	95	5

Paramètres limites d'utilisation de l'enceinte UV5X.





Gamme de fonctionnement de l'enceinte en Température (°C) et en Humidité relative (%).

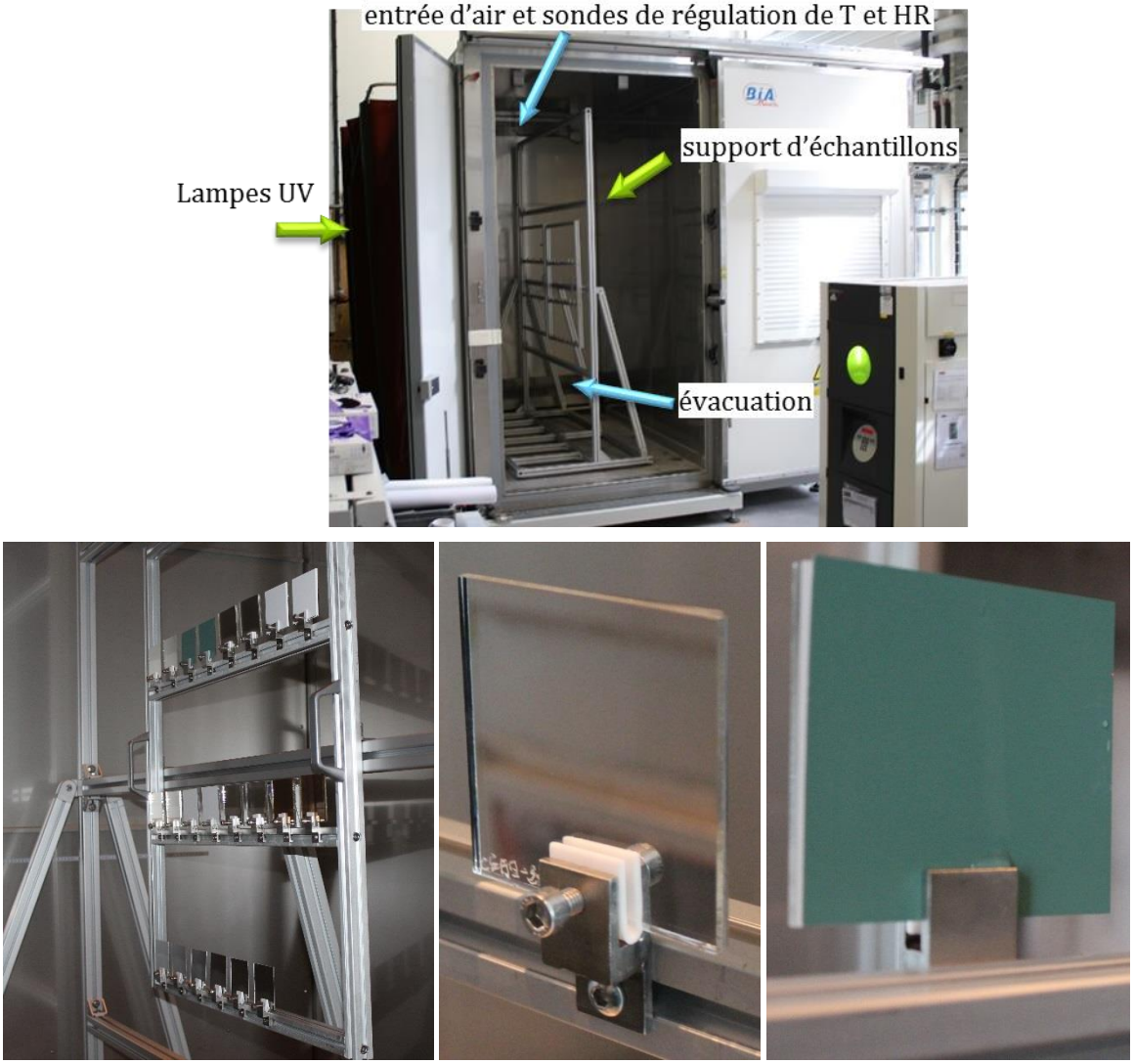
Des mesures du flux d'irradiance ont été réalisées par ATLAS lors de la livraison de l'enceinte, et sont montrées dans le tableau ci-dessous en fonction de la position de mesure. Les normes IEC 61215 et 61646 indiquent que l'homogénéité doit être supérieur à ± 15%, ce qui est donc respecté ici.

Mesure "1792 AMTC/BIA/INES" en W/m²							
Hauteur en mm							
2386	202,9	206,2	205,3	203,5	206,2	205,6	
2159	211,6	216,4	218,5	219,1	221,2	218,8	
1932	196,6	202,6	200,5	200,2	203,5	200,8	
1705	193,3	199,3	195,4	196,0	199,9	196,3	
1477	204,7	209,8	208,6	207,7	211,3	205,3	
1250	208,9	220,3	220,9	221,2	220,9	212,5	
1023	202,3	209,5	205,3	203,5	204,1	196,3	
795	193,0	201,7	196,0	195,4	195,4	189,0	
568	211,3	216,7	211,0	211,3	214,0	207,4	
341	215,8	221,5	217,6	218,8	220,3	217,3	
114	196,0	194,8	189,0	191,4	195,1	195,1	
0	108	325	542	758	975	1192	Largeur en mm

Irradiance moyenne :	**206,16**	**W/m²**
Ecart type :	**9,40**	**W/m²**
Irradiance mini :	**189,04**	**W/m²**
Irradiance maxi :	**221,50**	**W/m²**
Déviation mini :	**92**	**%**
Déviation maxi :	**107**	**%**

Mesures du flux d'irradiance dans l'enceinte à la livraison.

Les échantillons sont posés sur un support vertical et maintenus avec une vis. Un morceau de Téflon est placé entre l'échantillon et la vis pour éviter le contact métallique. Un cache est positionné derrière l'échantillon afin de masquer totalement la face non exposée à l'irradiance. Ce cache est un miroir monolithique fin (F), positionné avec le verre contre l'échantillon.



Photos de l'enceinte, du support des miroirs et zoom sur un échantillon de face et de dos.

5. Brouillard salin

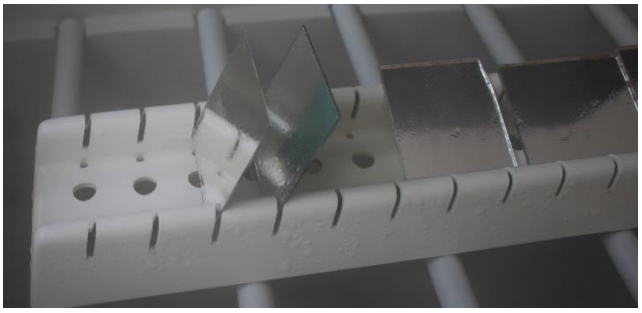
L'enceinte utilisée est une enceinte Weiss SC 450. [259] L'enceinte permet de réaliser des essais de corrosion accélérée en conformité avec la norme DIN EN ISO 9227. [107]

Le réservoir de saumure est entièrement en matière synthétique. Son volume est de 180 litres. La solution de NaCl (50 ± 5 g/L, pH = 6,5-7,2) est préparée par l'opérateur : 5 kg de NaCl pur à 99.9% sont dispersés dans de l'eau déminéralisée pour arriver à 100 L de solution. Le sel est ensuite totalement dissout avec un mélangeur. Les 100 L de saumure permettent de faire fonctionner l'enceinte de brouillard salin pendant 4 jours.

La saumure est vaporisée dans l'enceinte avec de l'air comprimé à une pression de 1,1 bar. Avant que l'air n'arrive à la buse, il est conduit vers un humidificateur sous pression ou il barbote dans une colonne d'eau. Ainsi, l'air absorbe de l'humidité. Ceci est important afin que l'humidité absorbée par l'air ne provienne pas de la saumure. La concentration de la saumure s'en trouverait modifiée. La température de l'eau de l'humidificateur est fixée sur celle dans le compartiment d'essais, soit 35°C selon la norme DIN EN ISO 9227. [107]

Enceinte de brouillard salin Weiss SC 450

Les échantillons ont été placés à un angle de 20° de la verticale sur un support en polymère, ou à plat s'ils sont trop larges pour entrer dans les rainures.

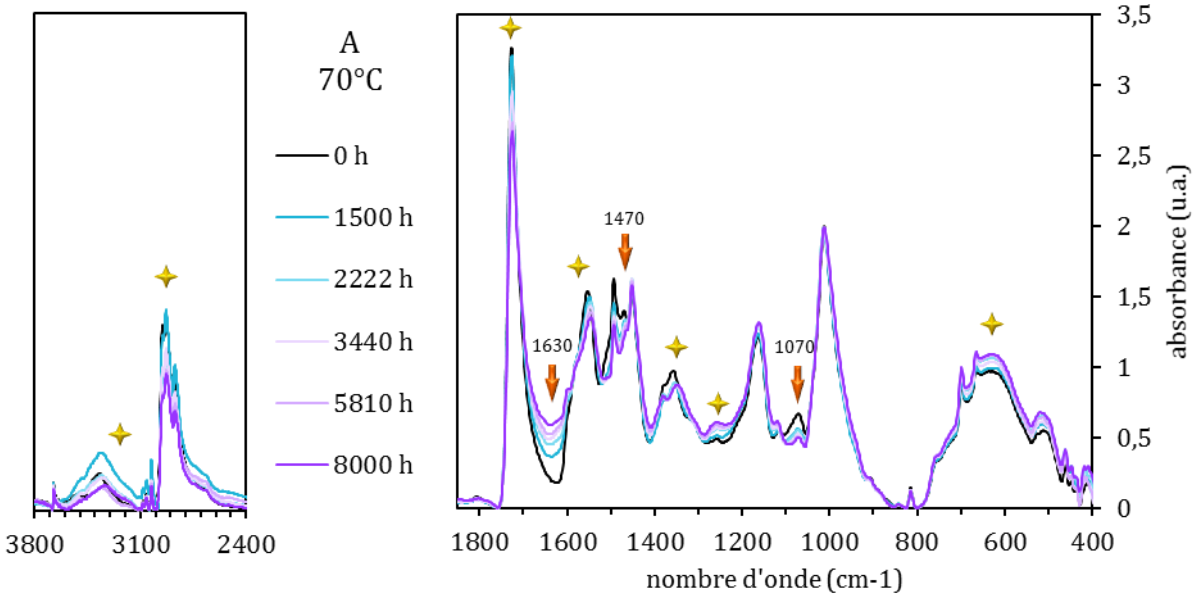


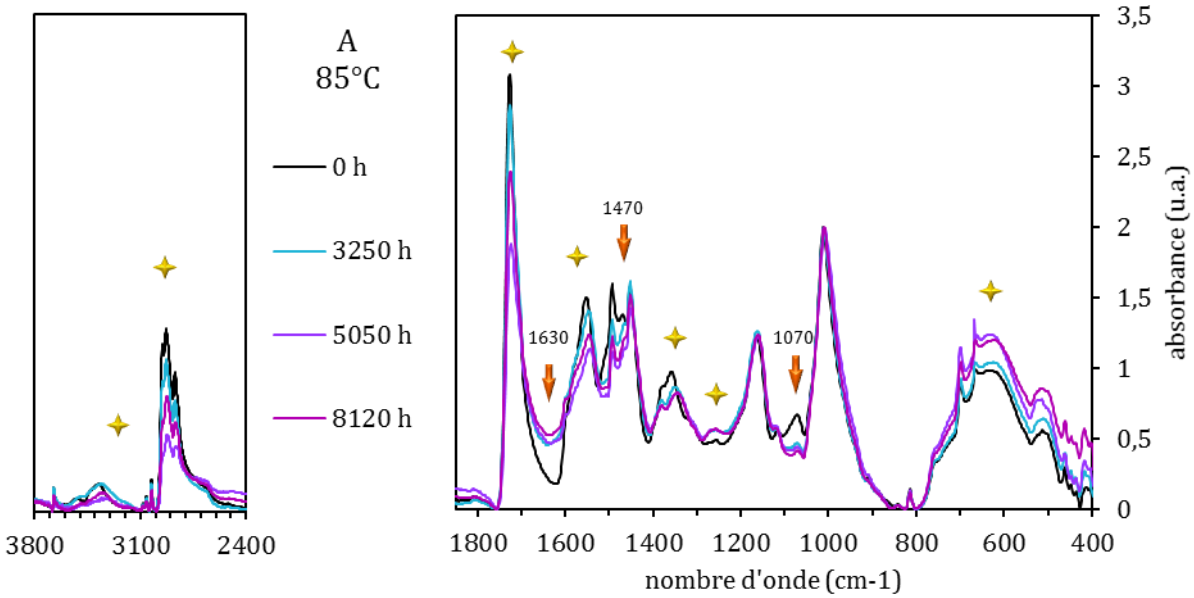
Support d'échantillons

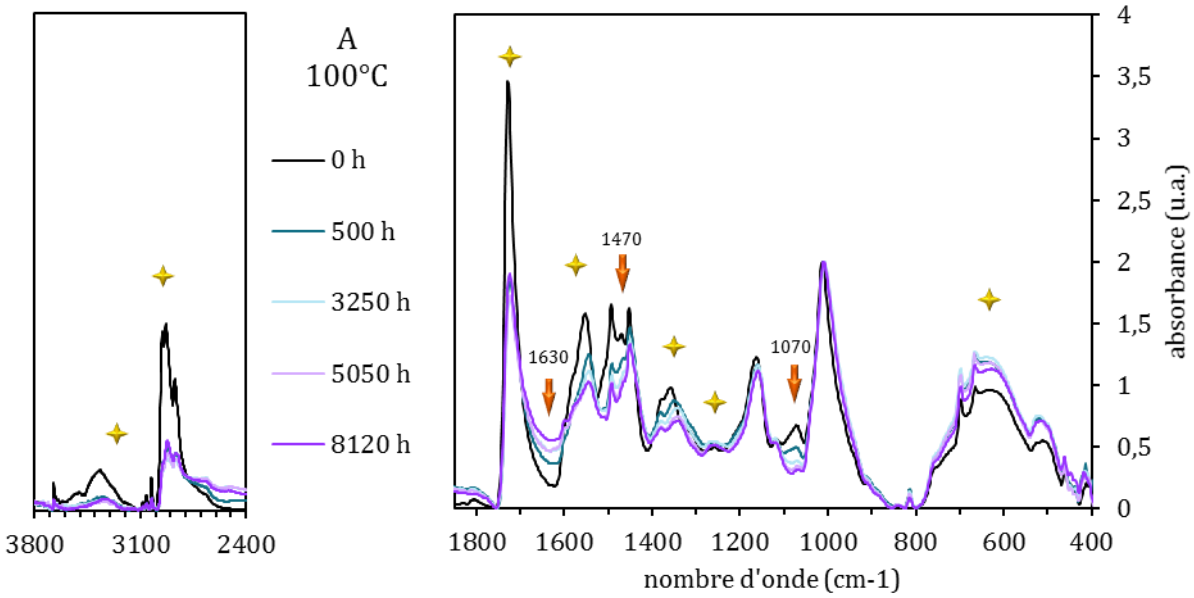
Annexe V. Spectres ATR

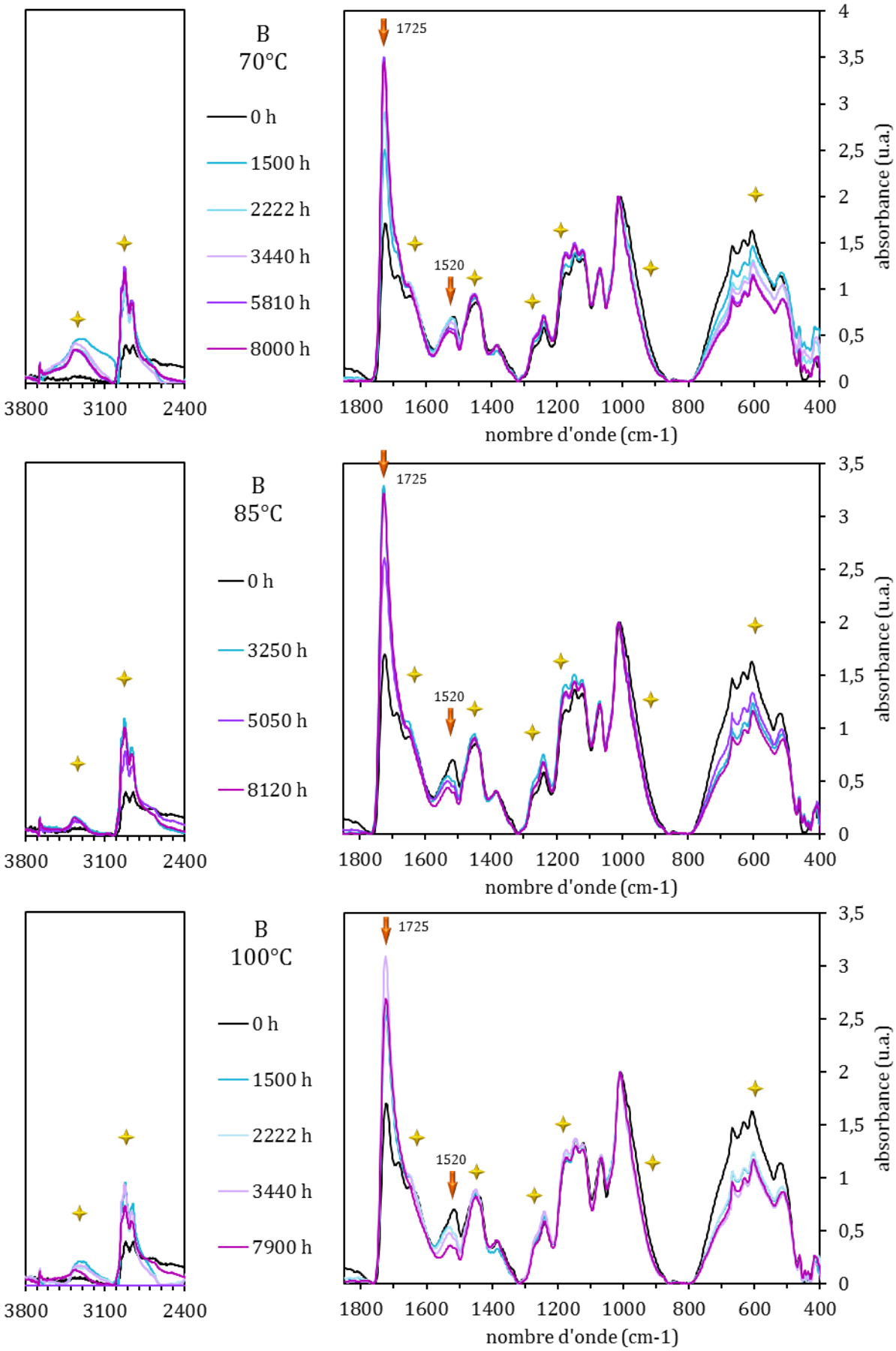
Les étoiles jaunes indiquent une évolution significative dans le spectre. Les flèches oranges associées au nombre d'onde du maximum de la bande indique que la cinétique correspondante a été tracée dans le manuscrit.

1. Température

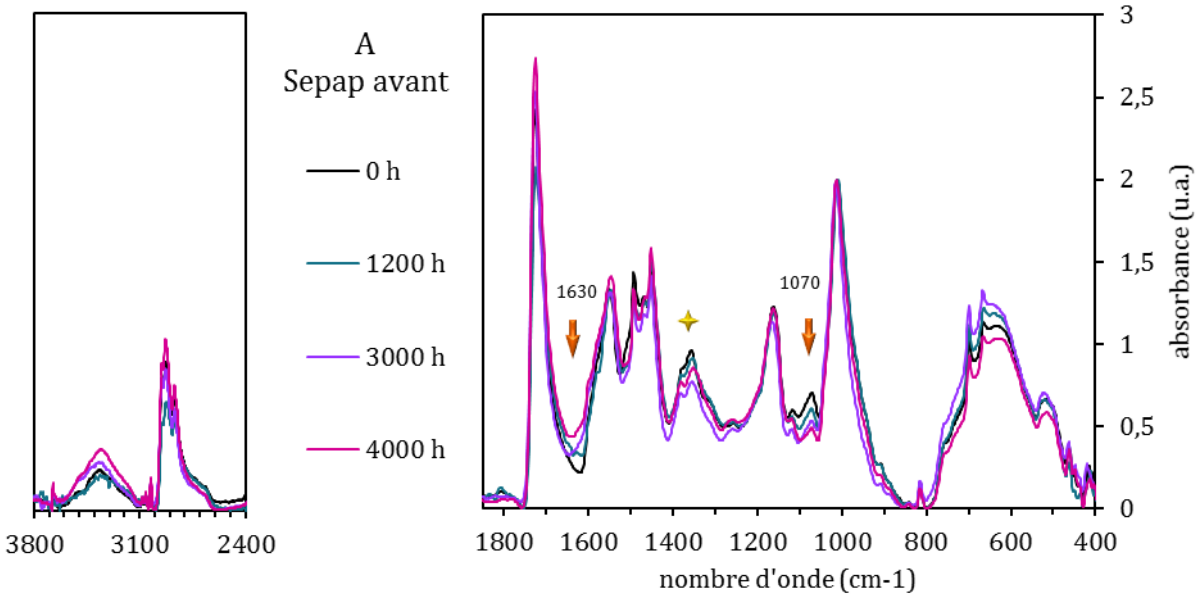


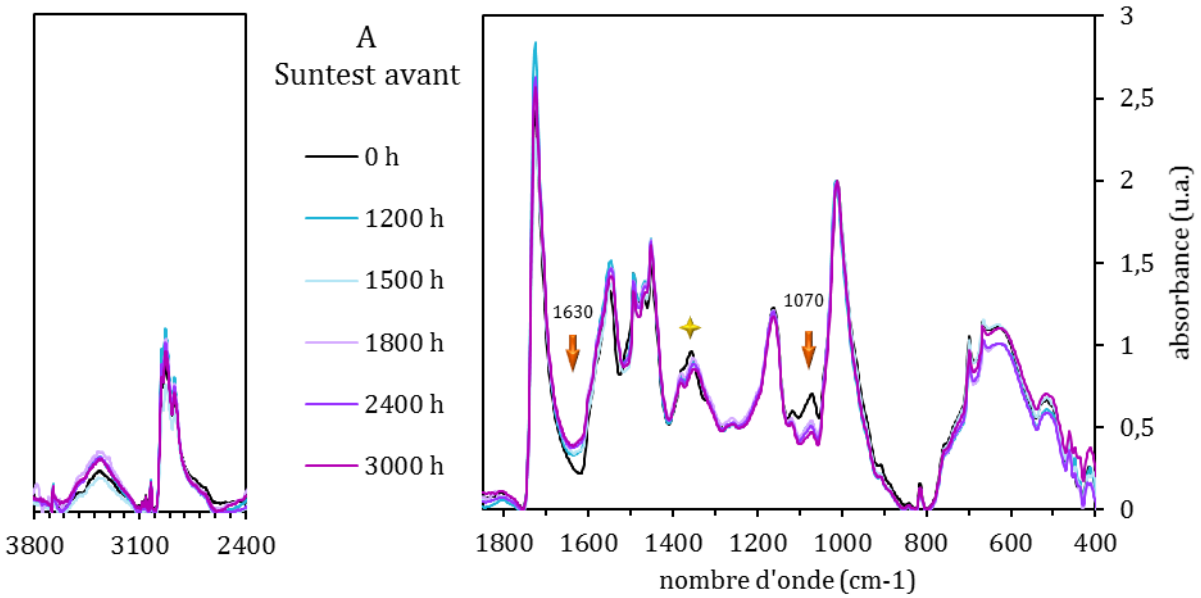


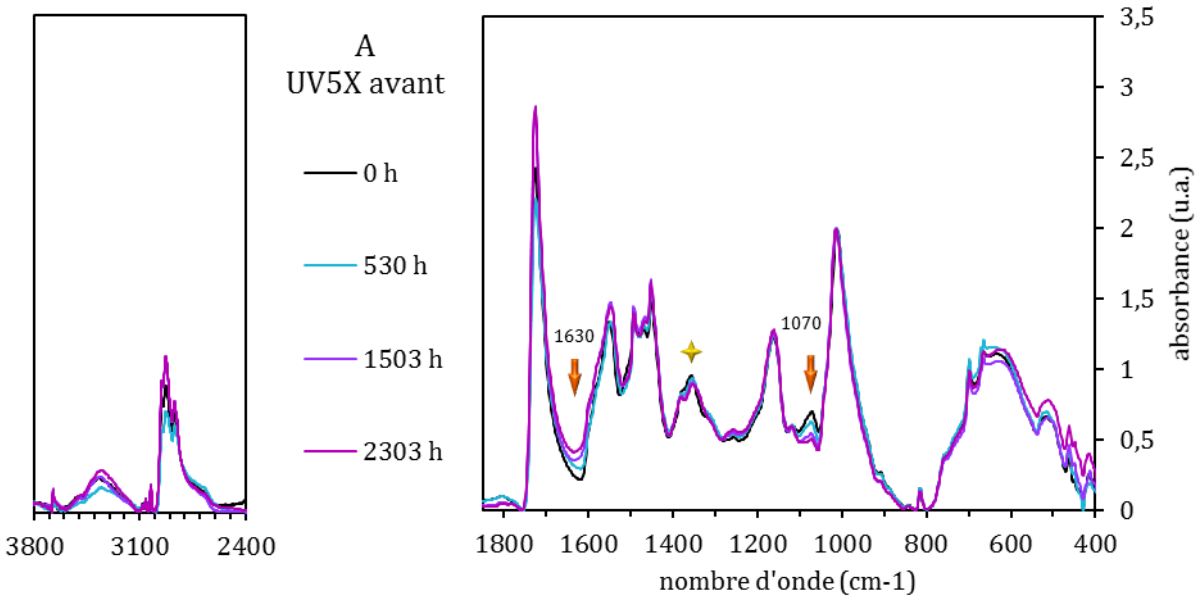


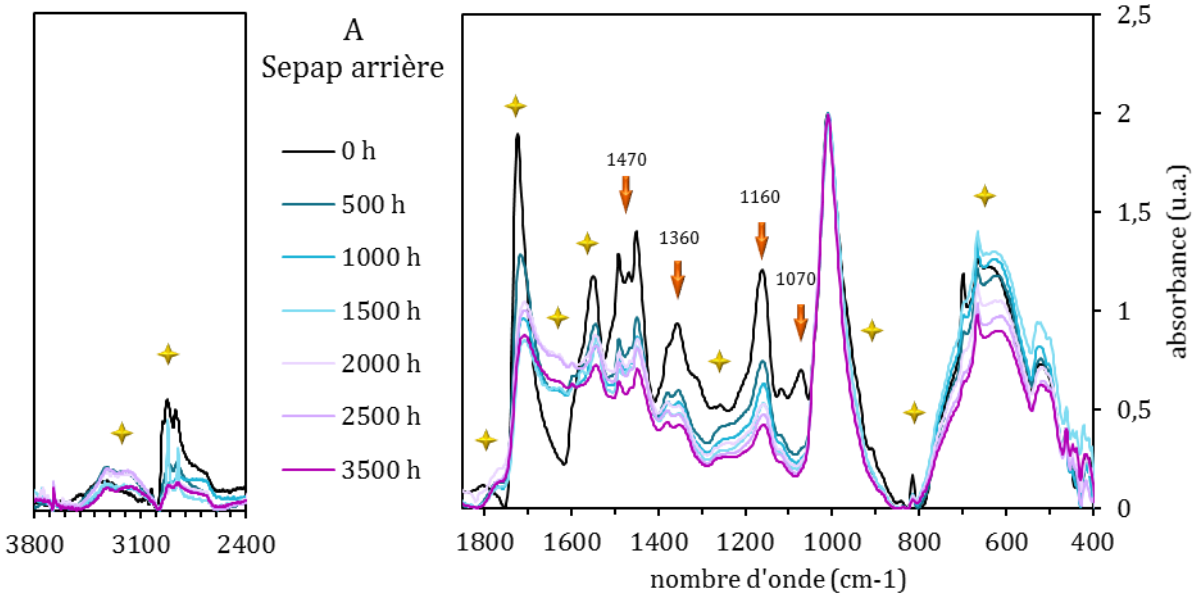

B
70°C
0 h
1500 h
2222 h
3440 h
5810 h
8000 h
1725
1520
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
B
85°C
0 h
3250 h
5050 h
8120 h
1725
1520
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
B
100°C
0 h
1500 h
2222 h
3440 h
7900 h
1725
1520
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)

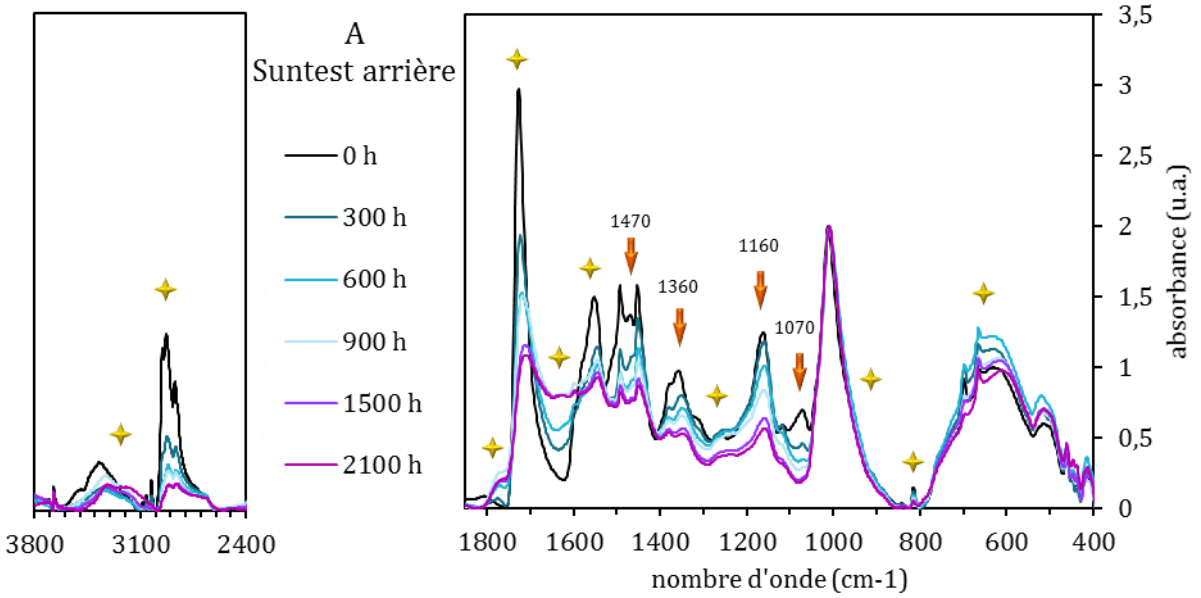
2. Irradiance

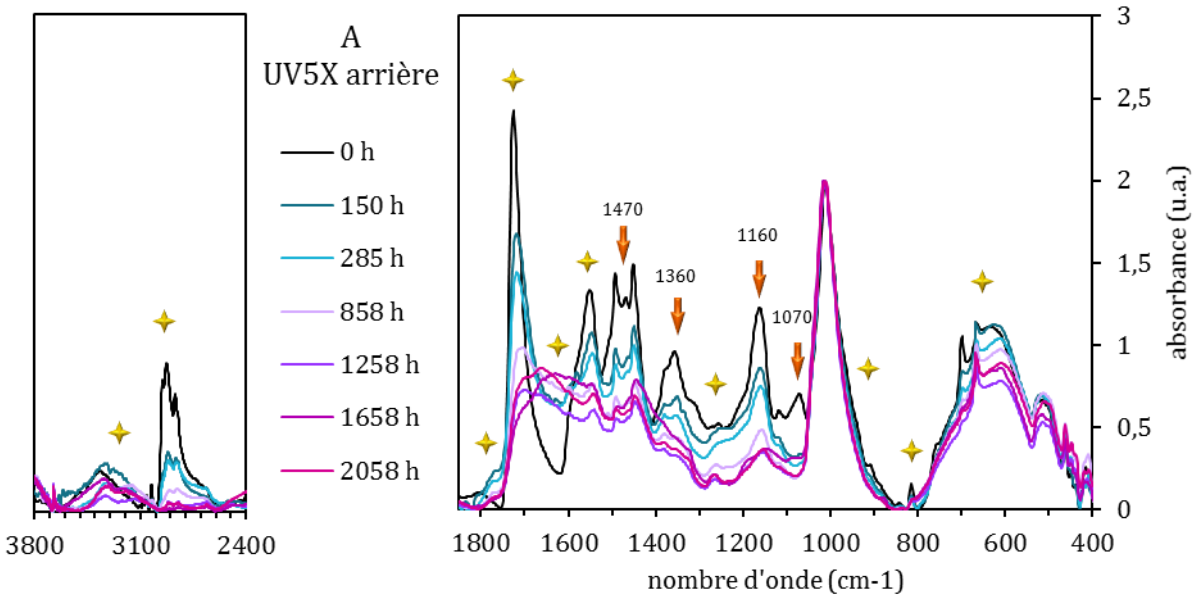


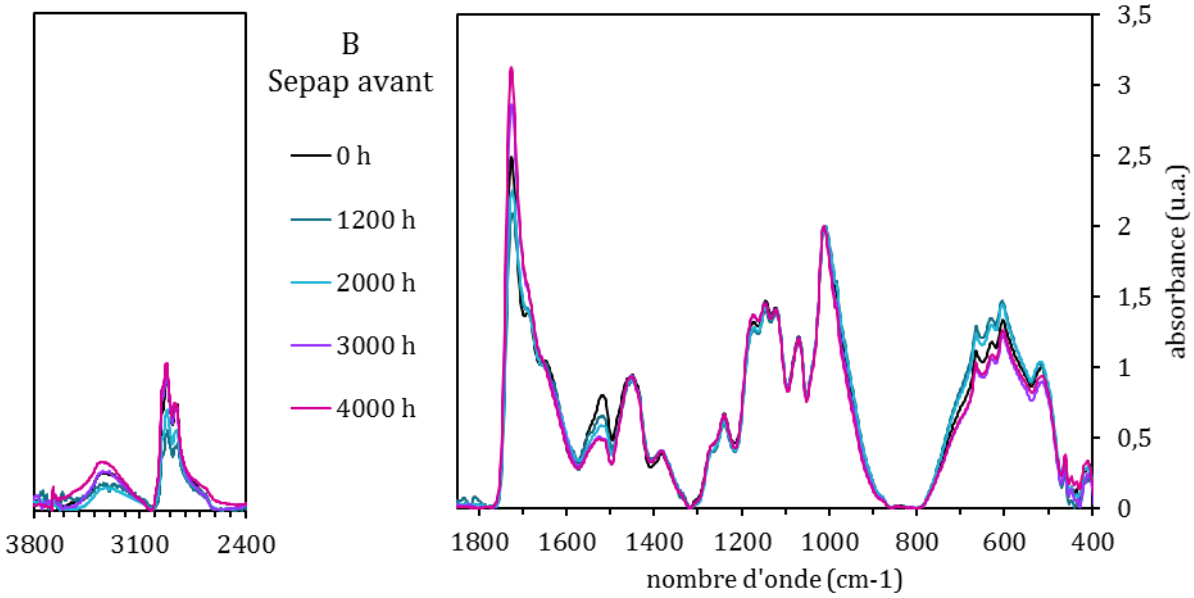


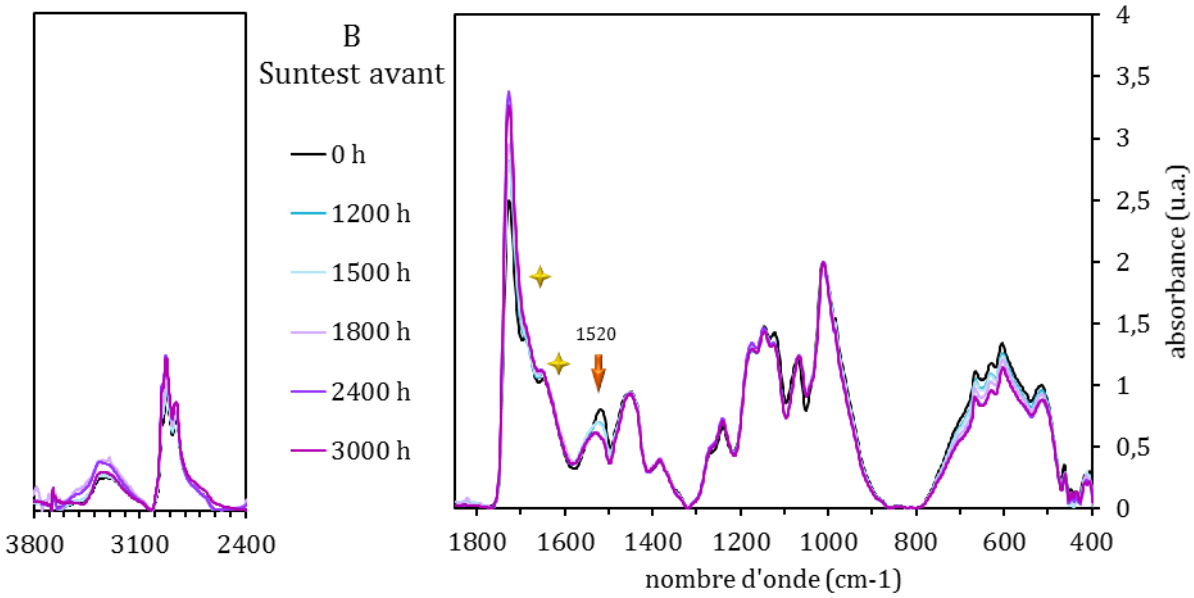


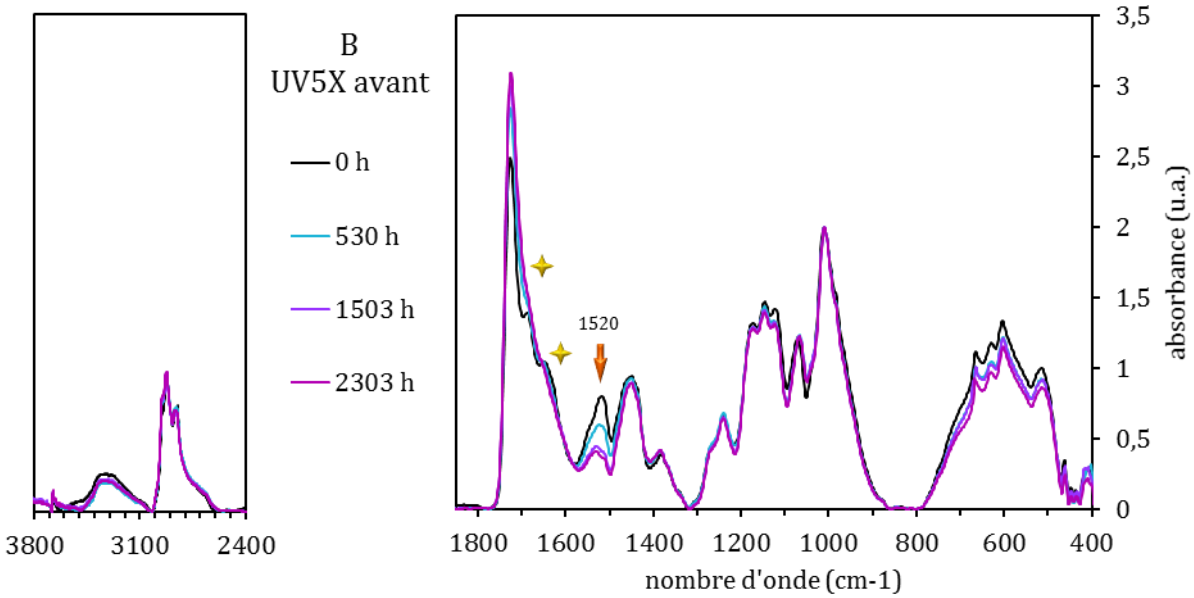

A
Sepap arrière
0 h
500 h
1000 h
1500 h
2000 h
2500 h
3500 h
1470
1360
1160
1070
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
2,5
2
1,5
1
0,5
0

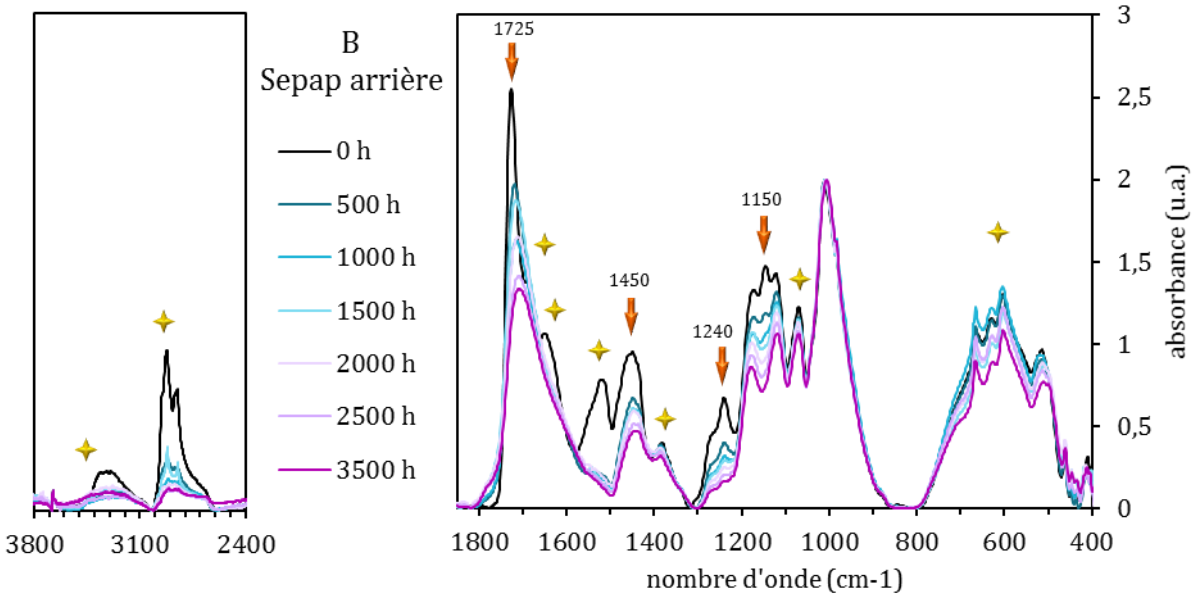

A
Suntest arrière
0 h
300 h
600 h
900 h
1500 h
2100 h
1470
1360
1160
1070
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

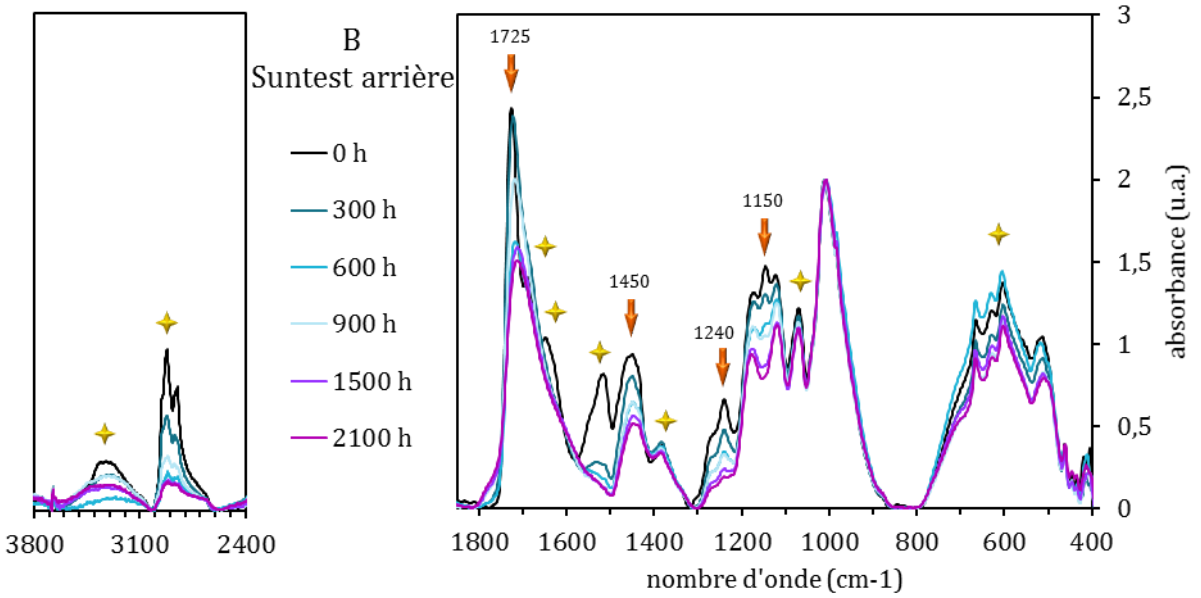

A
UV5X arrière
0 h
150 h
285 h
858 h
1258 h
1658 h
2058 h
1470
1360
1160
1070
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

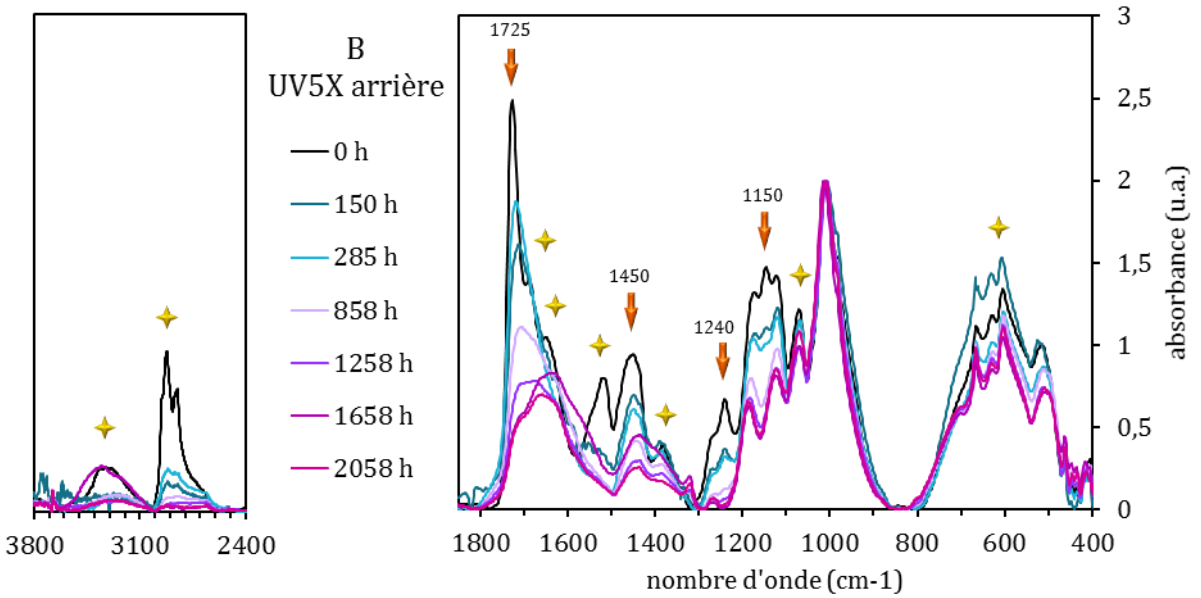

B
Sepap avant
0 h
1200 h
2000 h
3000 h
4000 h
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

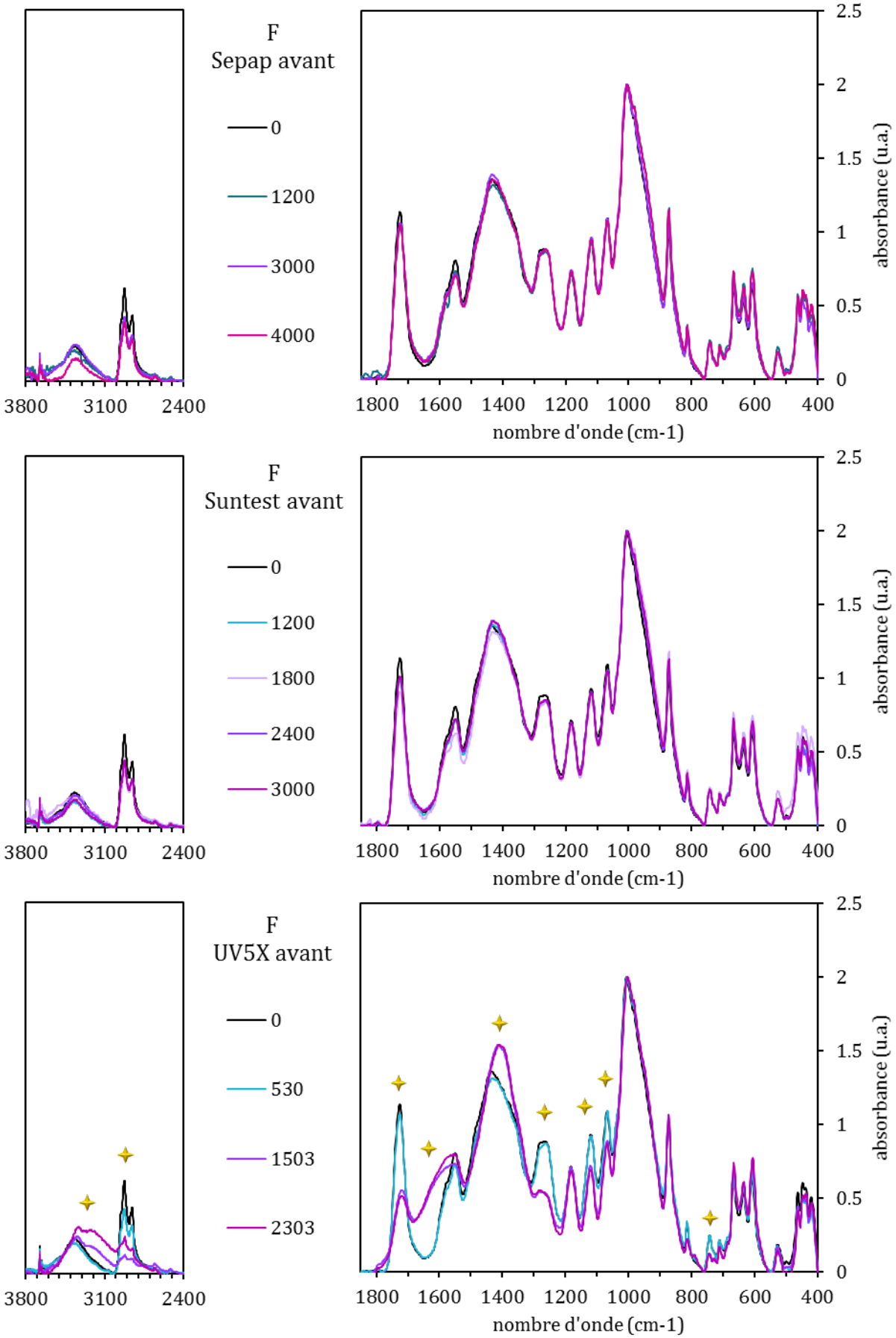

B
Suntest avant
0 h
1200 h
1500 h
1800 h
2400 h
3000 h
1520
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

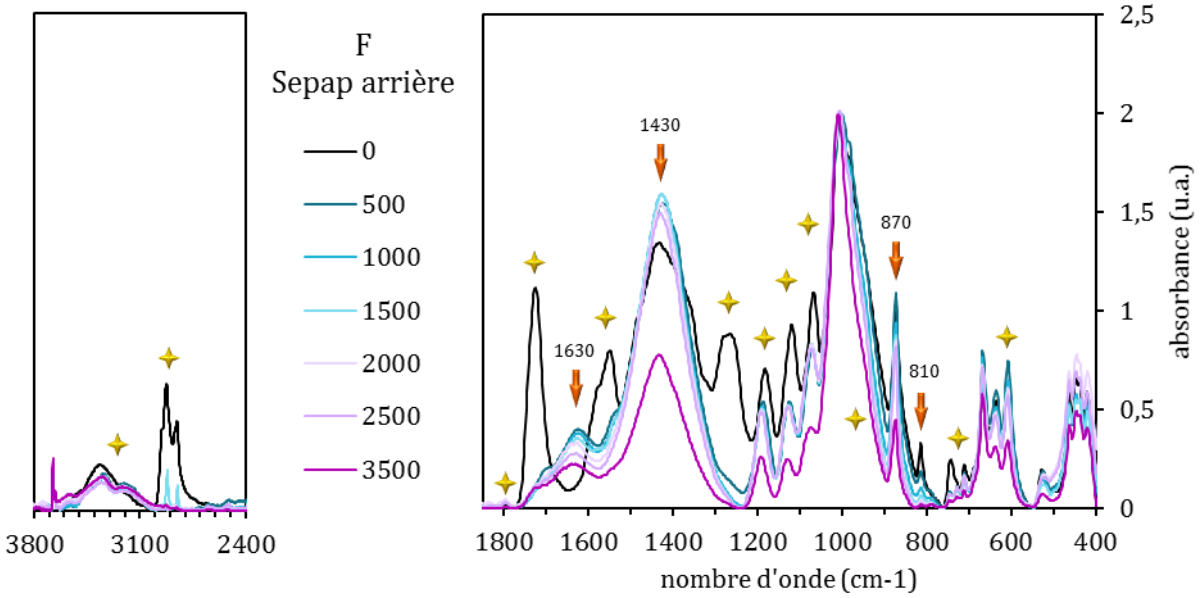

B
UV5X avant
0 h
530 h
1503 h
2303 h
1520
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

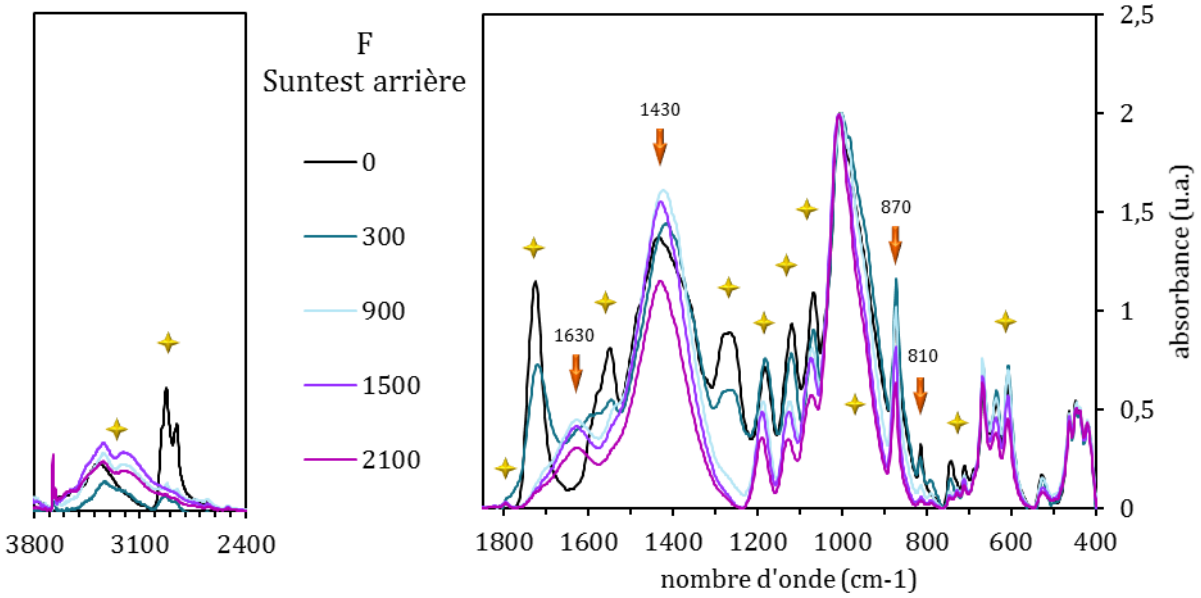

B
Sepap arrière
0 h
500 h
1000 h
1500 h
2000 h
2500 h
3500 h
1725
1450
1240
1150
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3

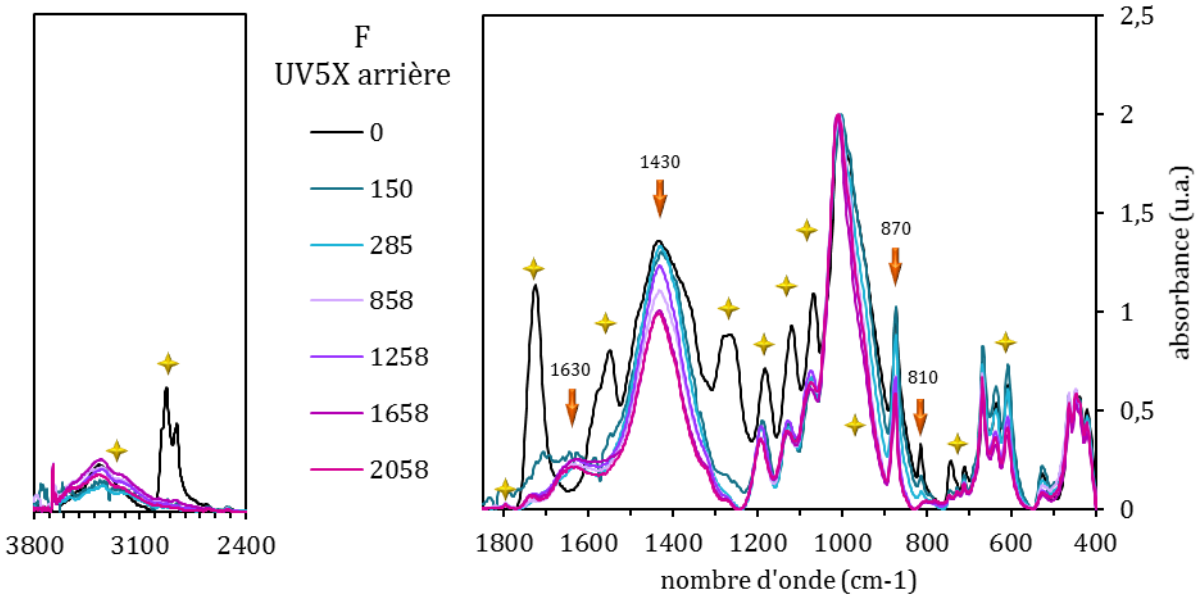

B
Suntest arrière
0 h
300 h
600 h
900 h
1500 h
2100 h
1725
1450
1240
1150
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3


B
UV5X arrière
0 h
150 h
285 h
858 h
1258 h
1658 h
2058 h
1725
1450
1240
1150
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3

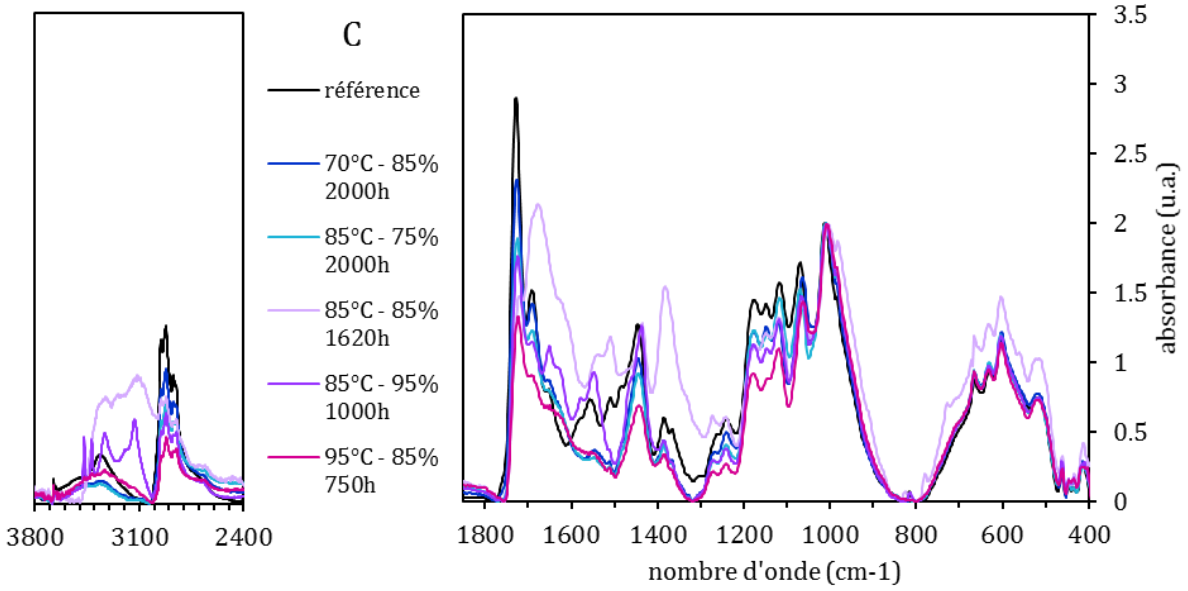

F
Sepap avant
0
1200
3000
4000
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
2.5
2
1.5
1
0.5
0
F
Suntest avant
0
1200
1800
2400
3000
F
UV5X avant
0
530
1503
2303

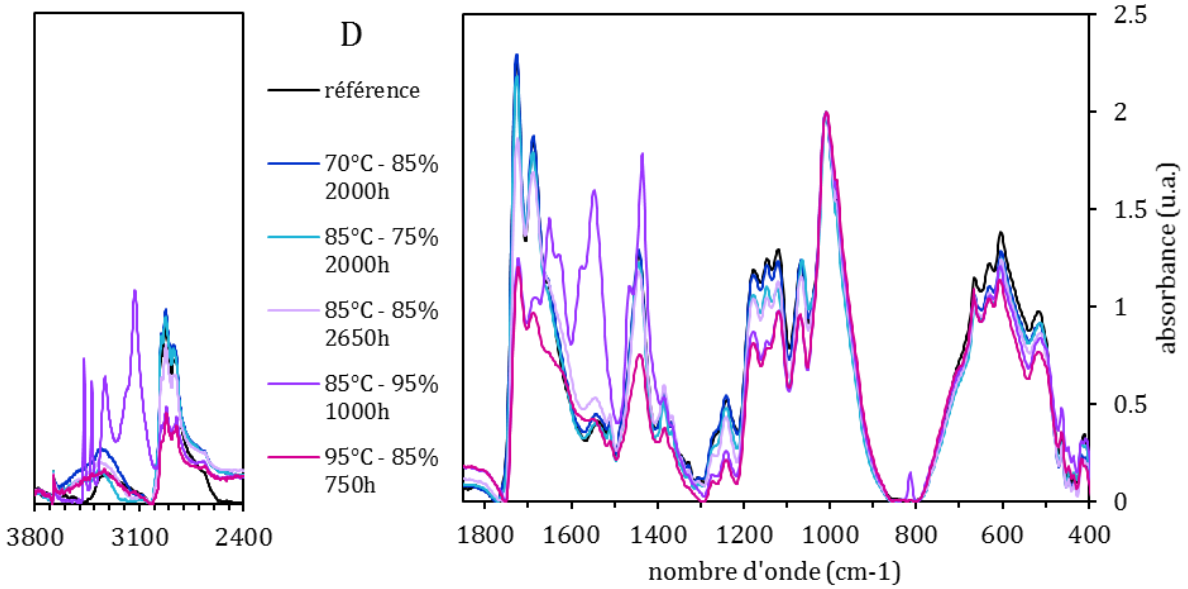

F
Sepap arrière
0
500
1000
1500
2000
2500
3500
1430
870
1630
810
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
2,5
2
1,5
1
0,5
0

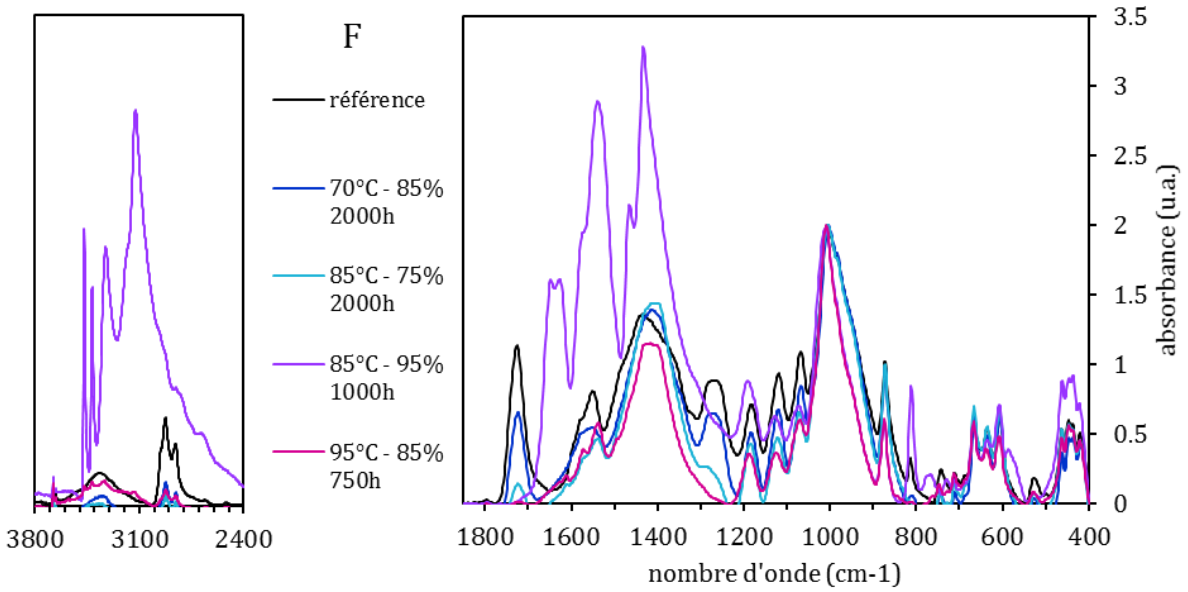

F
Suntest arrière
0
300
900
1500
2100
1430
870
1630
810
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
2,5
2
1,5
1
0,5
0


F
UV5X arrière
0
150
285
858
1258
1658
2058
1430
870
1630
810
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
2,5
2
1,5
1
0,5
0

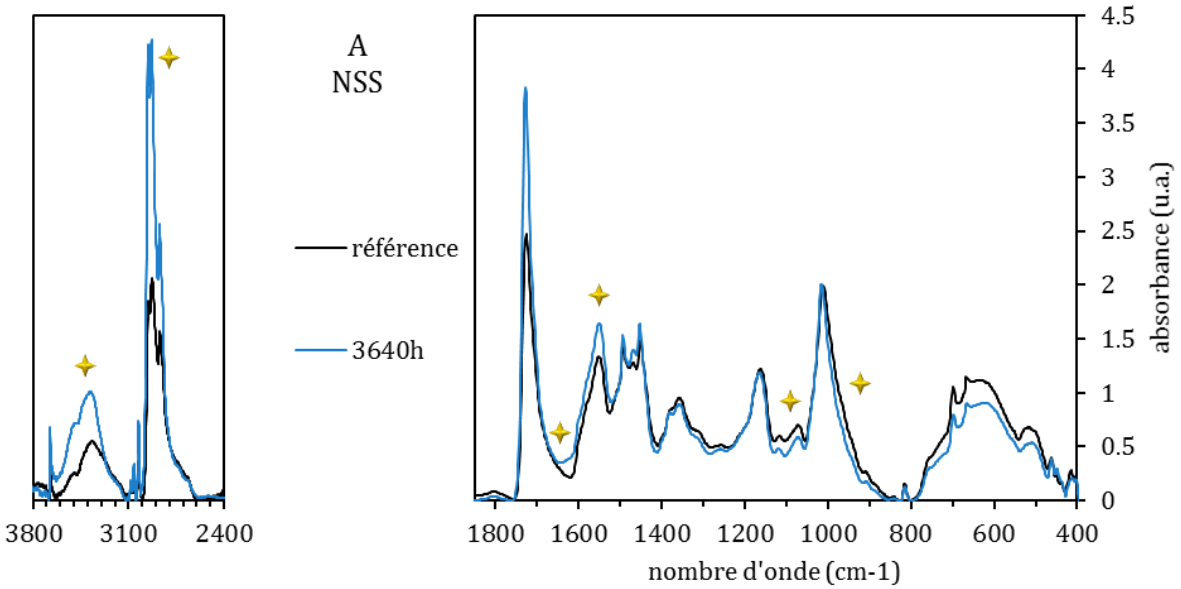
3. Chaleur humide

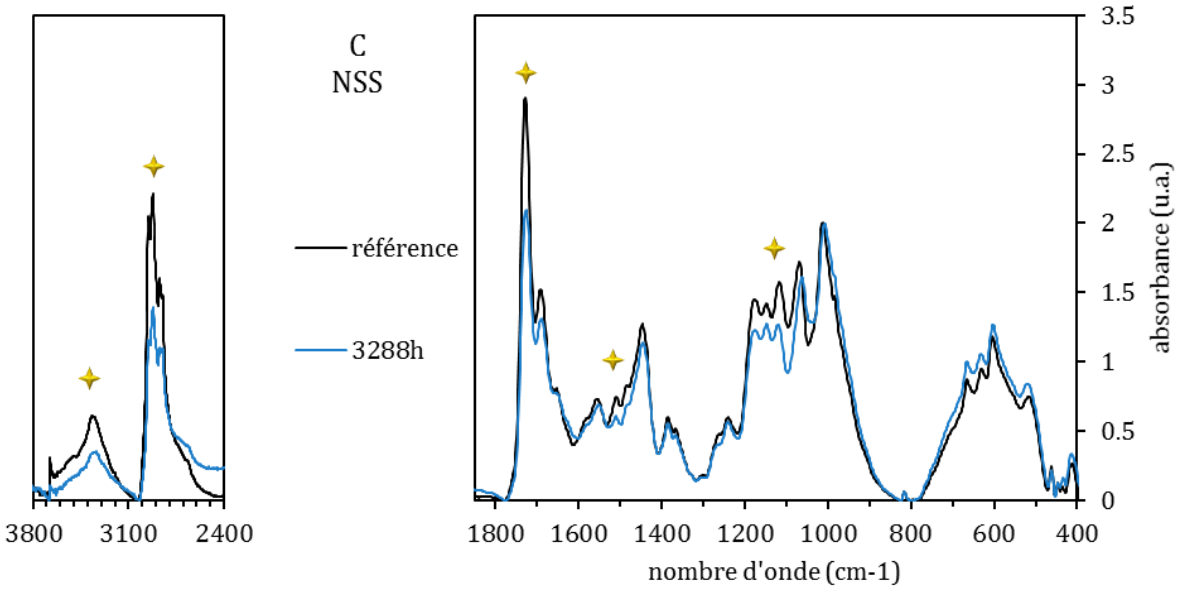


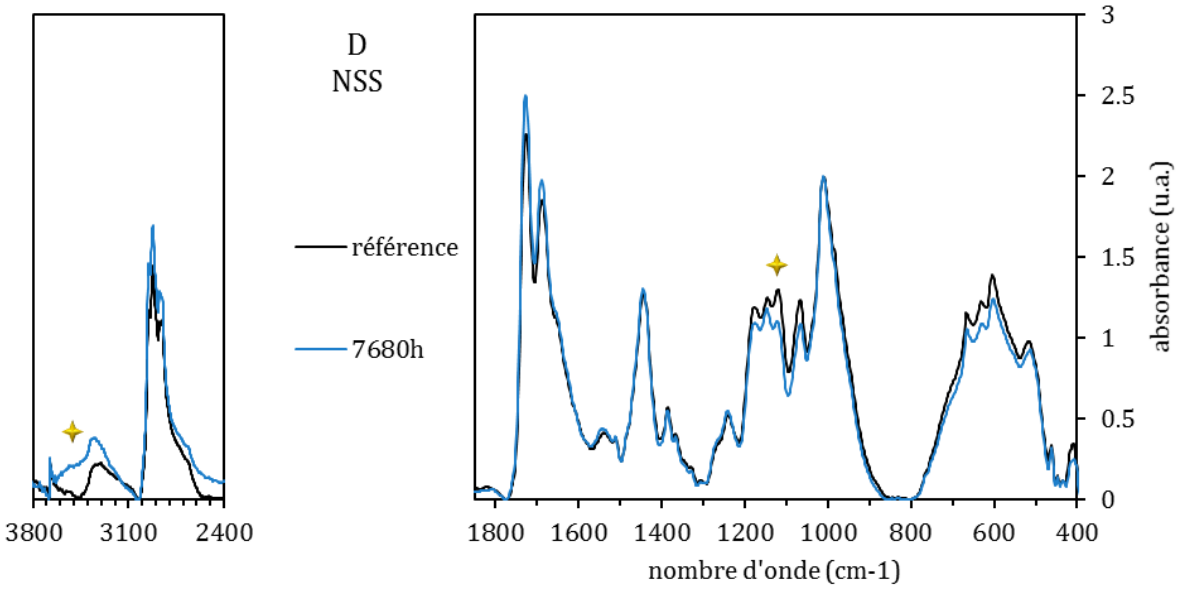


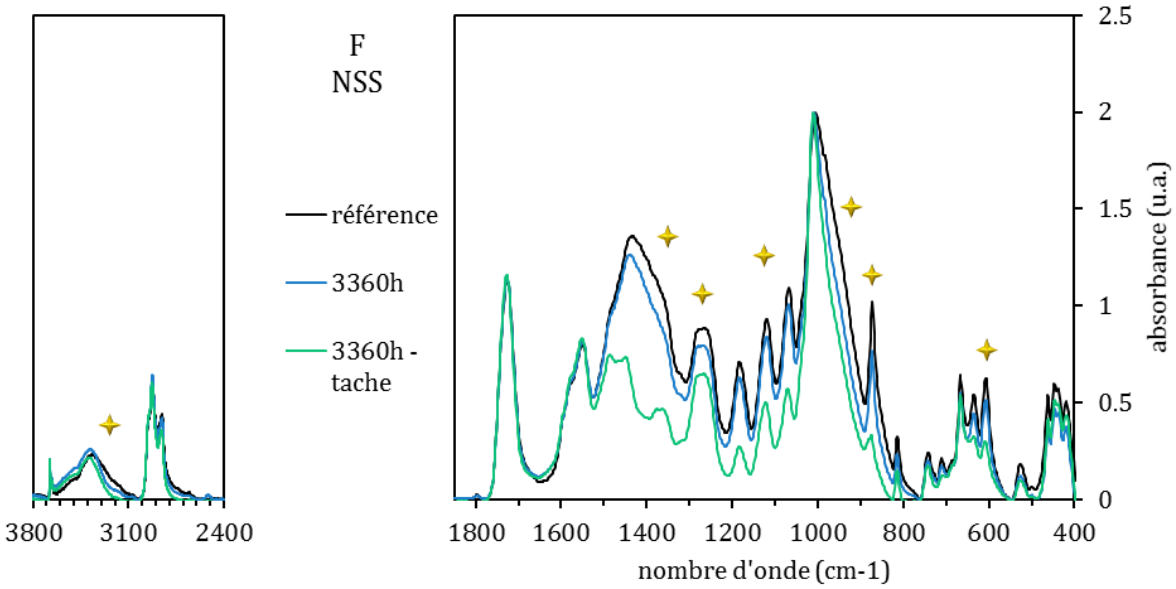


4. Brouillard salin

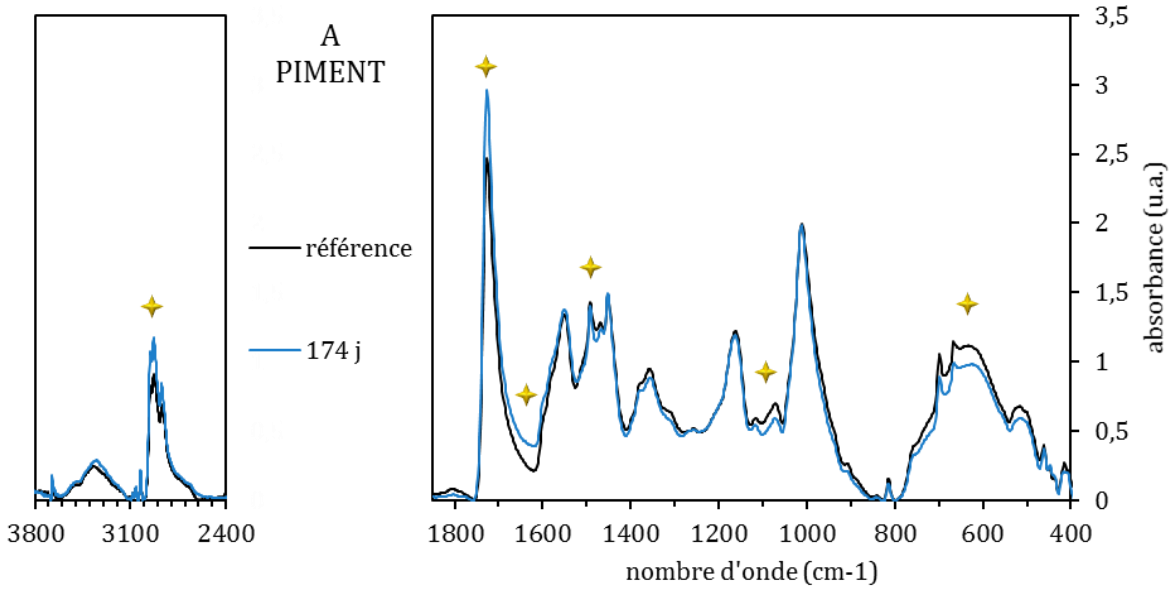


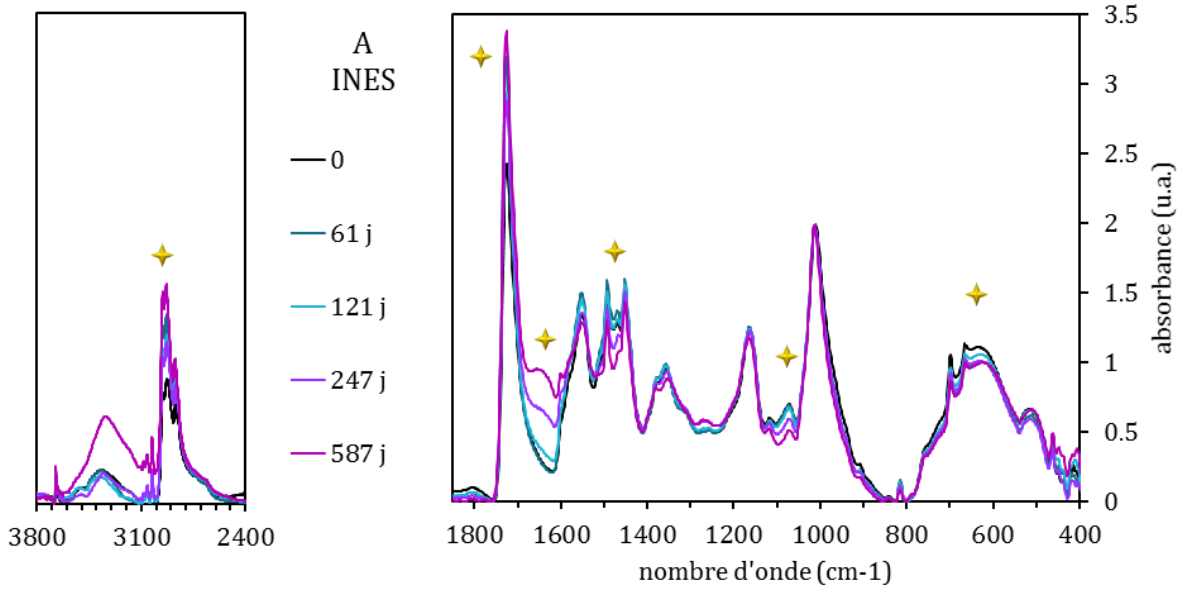


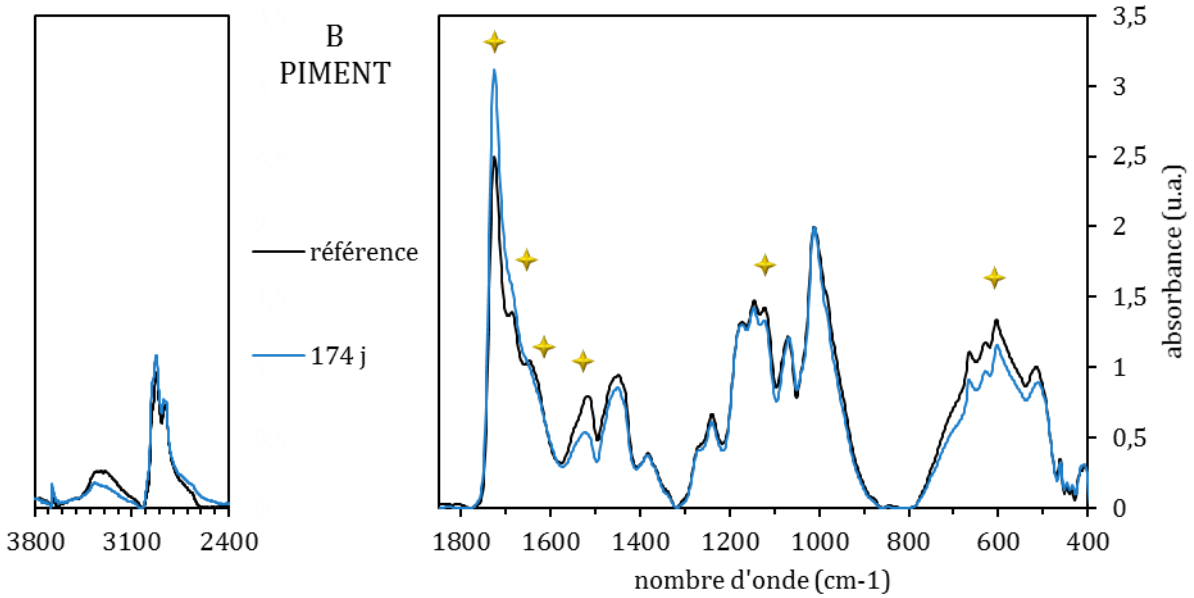


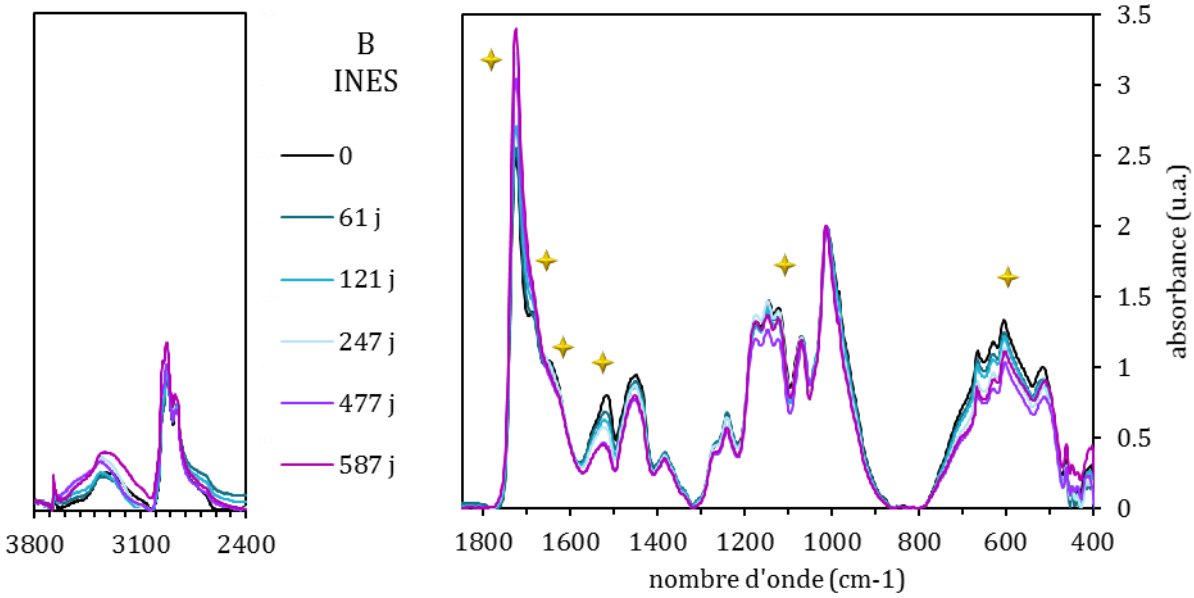

F
NSS
référence
3360h
3360h - tache
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)

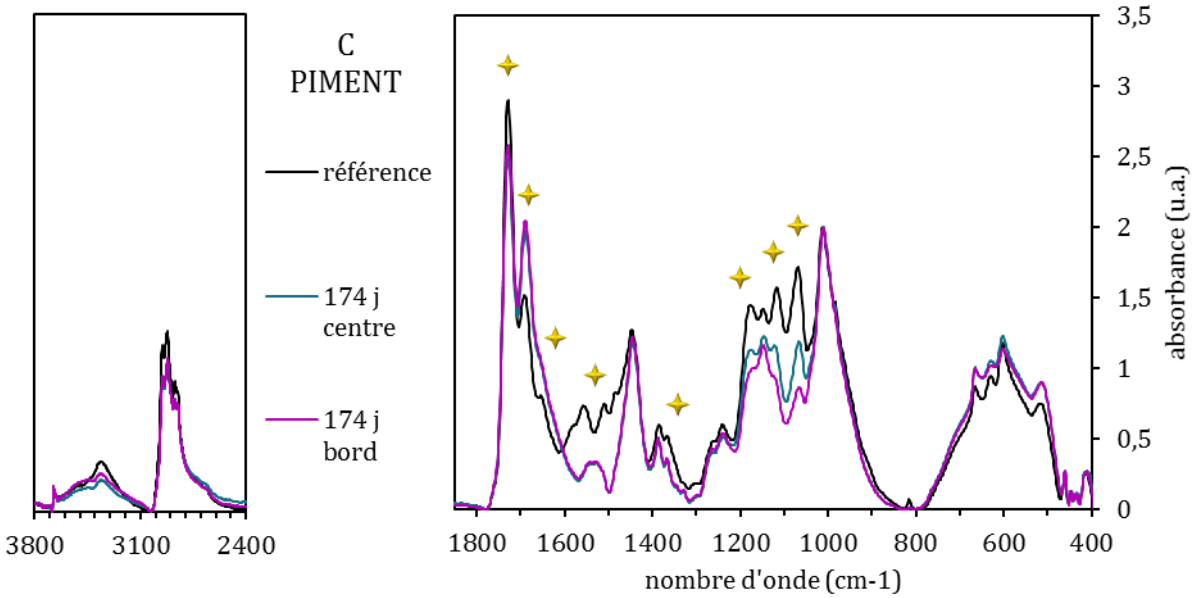
5. Extérieur

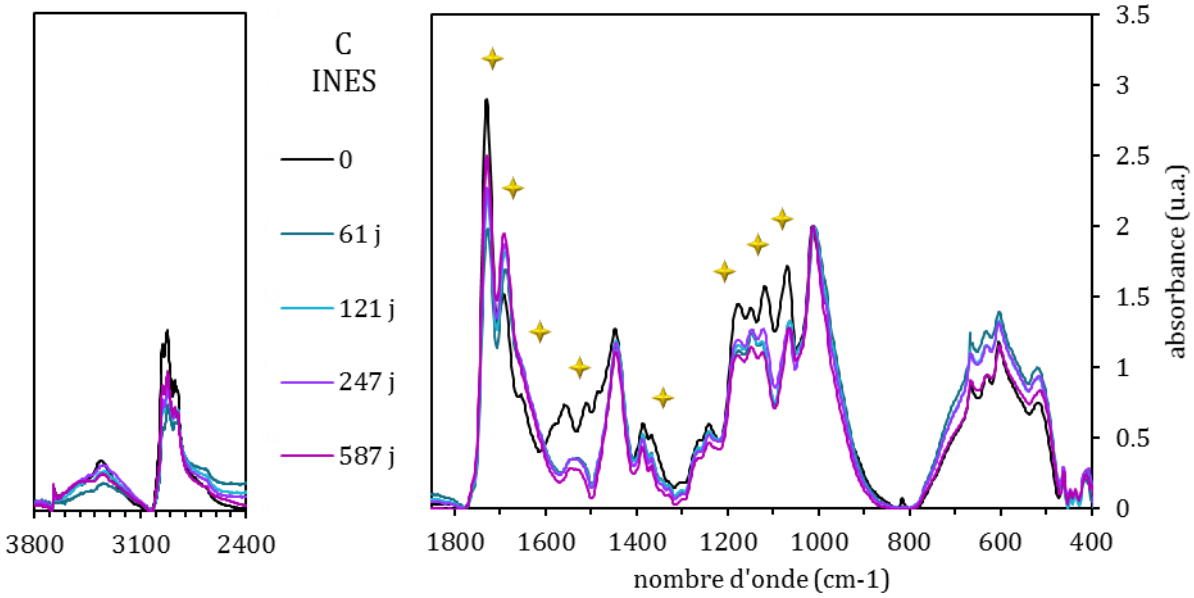

A
PIMENT
référence
174 j
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)

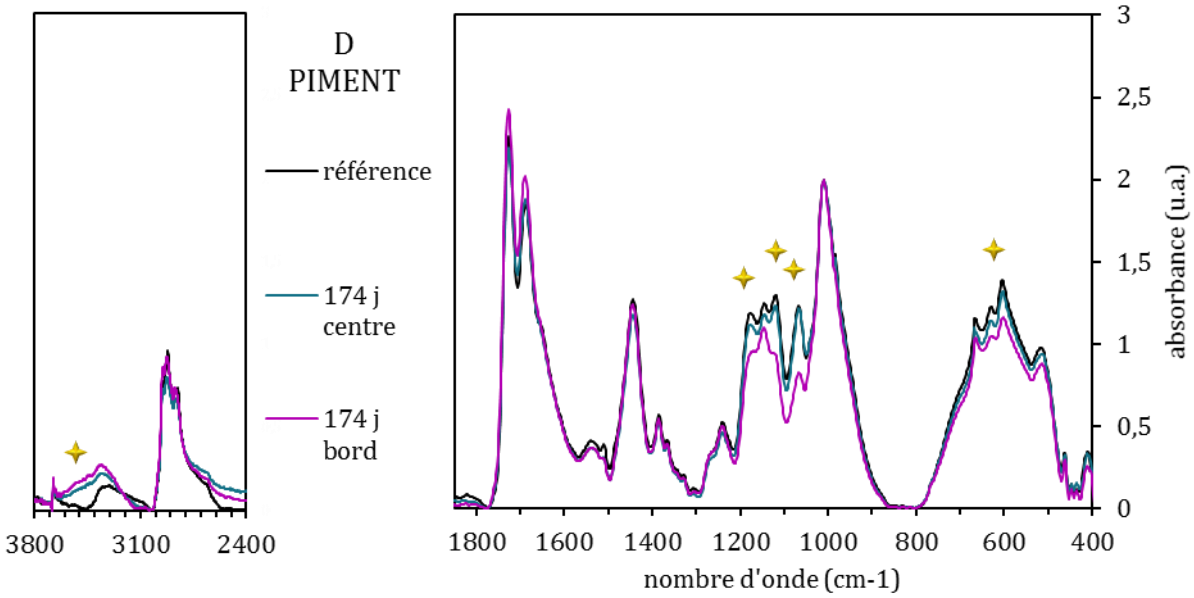

A
INES
0
61 j
121 j
247 j
587 j
absorbance (u.a.)
nombre d'onde (cm-1)

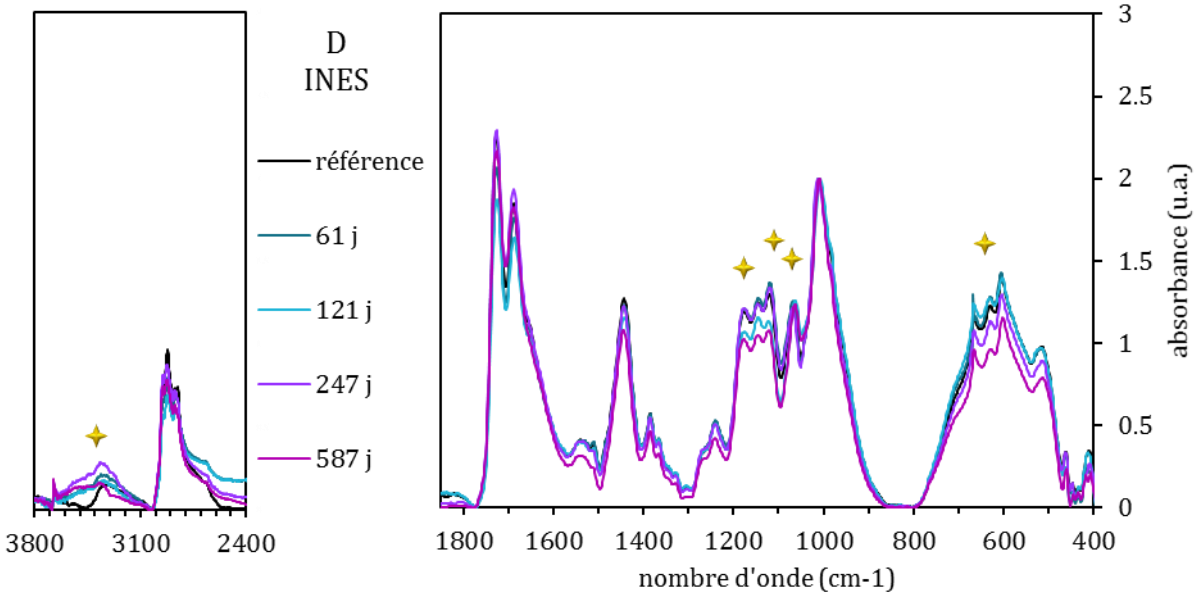

B
PIMENT
référence
174 j
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

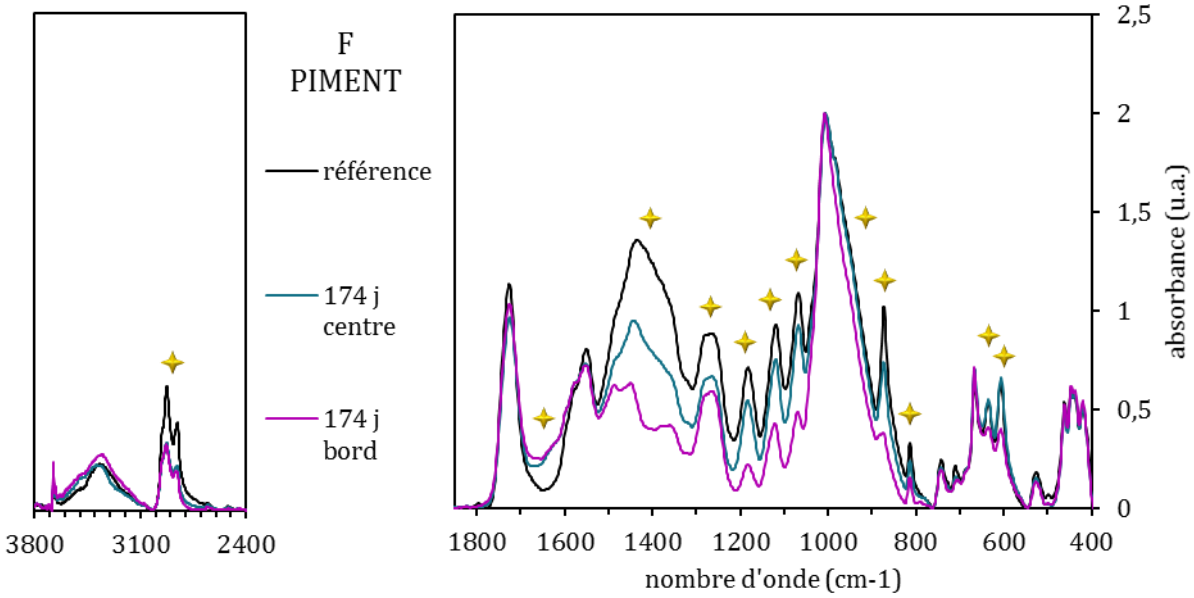

B
INES
0
61 j
121 j
247 j
477 j
587 j
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0

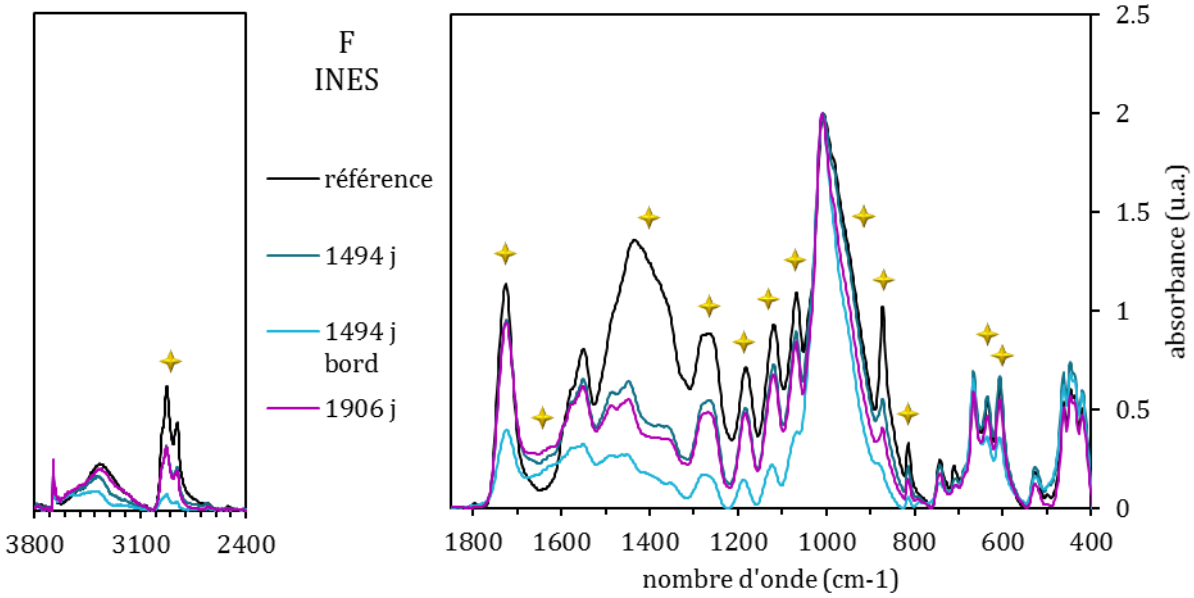

C
PIMENT
référence
174 j
centre
174 j
bord
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0


C
INES
0
61 j
121 j
247 j
587 j
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0


D
PIMENT
référence
174 j
centre
174 j
bord
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

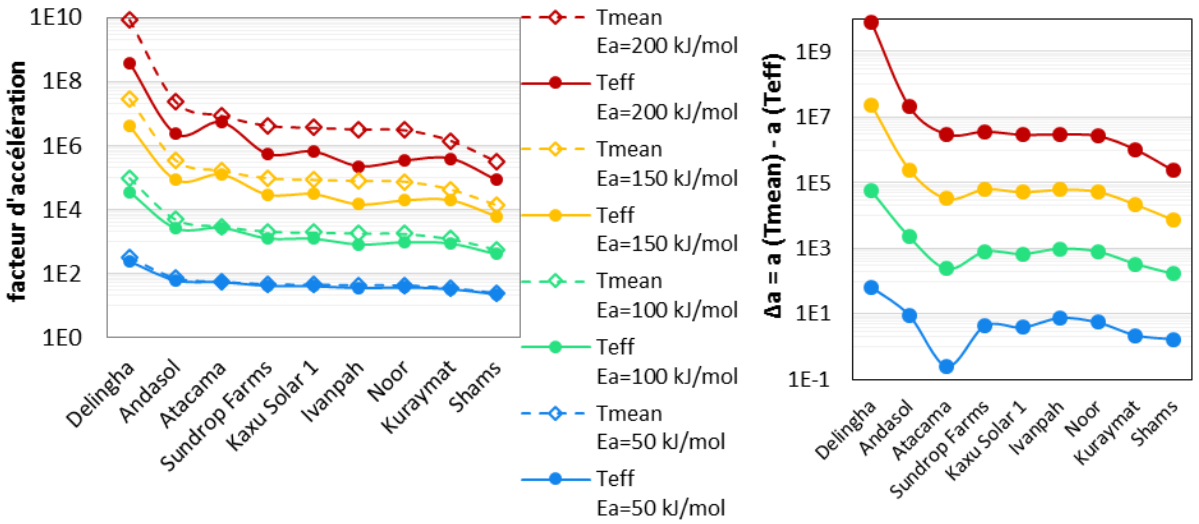

D
INES
référence
61 j
121 j
247 j
587 j
3800
3100
2400
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)
absorbance (u.a.)
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0


F
PIMENT
référence
174 j
centre
174 j
bord
3800
3100
2400
2,5
2
1,5
1
0,5
0
absorbance (u.a.)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)

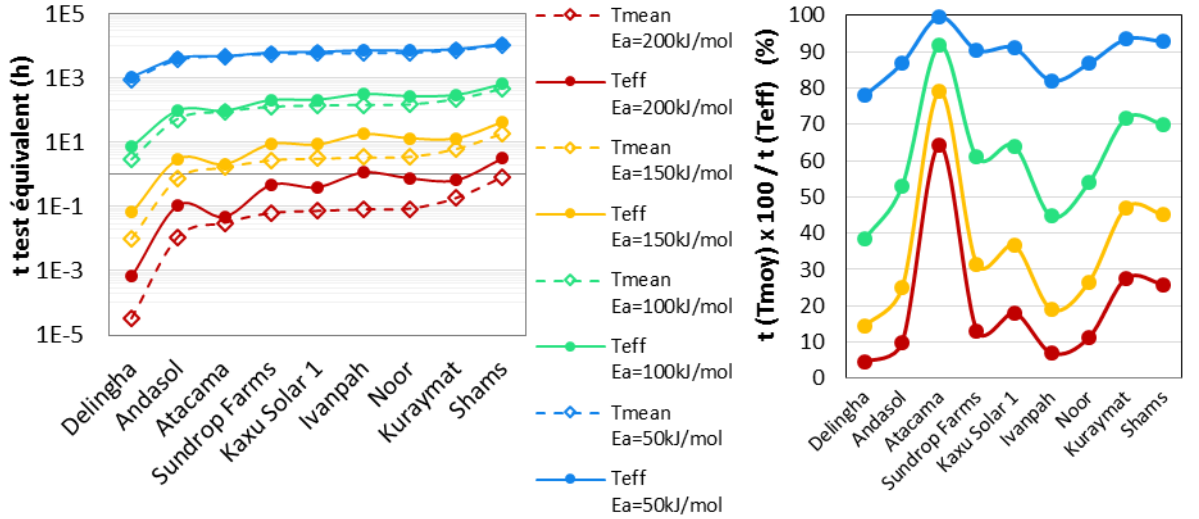

F
INES
référence
1494 j
1494 j
bord
1906 j
3800
3100
2400
2.5
2
1.5
1
0.5
0
absorbance (u.a.)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
nombre d'onde (cm-1)

Annexe VI. Impact des grandeurs effectives sur la prédiction de durée de vie

L'impact sur le facteur d'accélération de la température et de l'humidité effective par rapport à la moyenne a été étudié avec plusieurs valeurs des paramètres cinétiques E_a ou n respectivement, pour un test standard à 85°C ou 85% HR. Le temps de test équivalent à 30 ans sur site a été également été calculé à partir de ces facteurs d'accélération. Le temps de test obtenu avec la grandeur moyenne est représenté comme un pourcentage du temps de test nécessaire avec la grandeur effective.



Facteur d'accélération d'un essai à 85°C par rapport aux sites, avec la température effective ou moyenne (gauche) et l'écart entre les deux (droite). Les sites sont triés par température moyenne croissante.



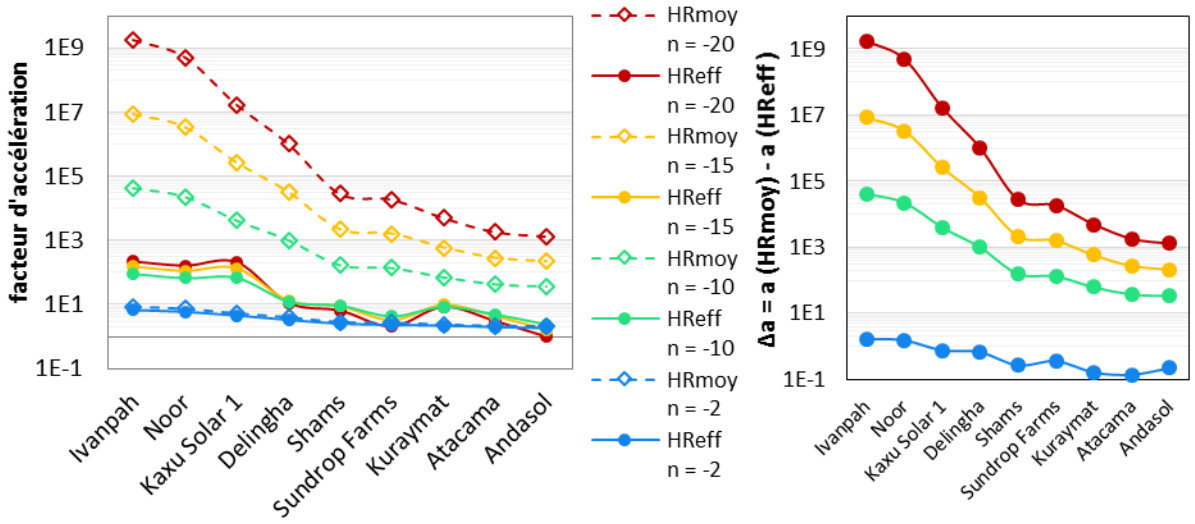
Temps d'essai à 85°C par rapport aux sites, avec la température effective ou moyenne (gauche) et le temps d'essai avec Tmoy calculé en tant qu'un pourcentage du temps avec Teff (droite). Les sites sont triés par température moyenne croissante.

Les résultats montrent qu'en prenant en compte la température moyenne, le temps de test nécessaire pour simuler 30 ans sur site est inférieur à celui calculé avec la

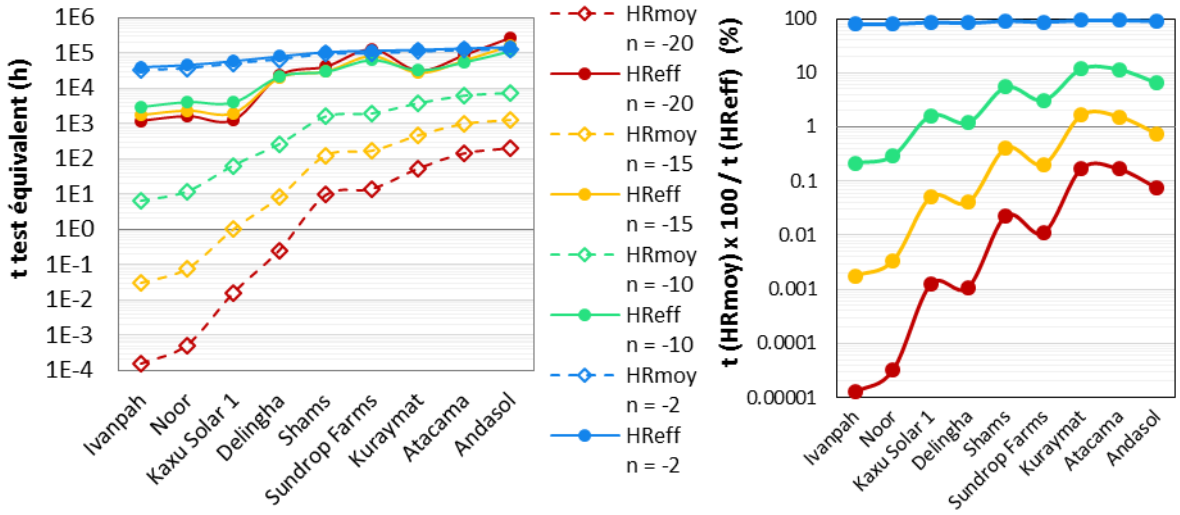
température effective. Ceci est cohérent puisque la température effective est plus élevée et donc le facteur d'accélération plus faible. Le temps obtenu avec T_{moy} représente d'autant plus un faible pourcentage du temps avec T_{eff} que l'énergie d'activation est élevée.

Les mêmes conclusions sont valables pour les résultats avec l'humidité effective, et sont encore plus importantes à considérer car l'écart entre l'humidité effective et moyenne est bien plus élevé que celui entre la température effective et moyenne.

De plus, le modèle diverge avec l'humidité moyenne pour les sites très secs comme Ivanpah, Noor, Kaxu Solar 1 et Delingha. Tandis qu'avec l'humidité effective, les facteurs d'accélération sont élevés mais restent acceptables et conduisent à des temps de tests plus réalistes.



Facteur d'accélération d'un essai à 85% d'humidité par rapport aux sites, avec l'humidité relative effective ou moyenne (gauche) et l'écart entre les deux (droite). Les sites sont triés par humidité moyenne croissante.



Temps d'essai à 85°C par rapport aux sites, avec la température effective ou moyenne (gauche) et le temps d'essai avec Tmoy calculé en tant qu'un pourcentage du temps avec Teff (droite). Les sites sont triés par humidité moyenne croissante.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] International Energy Agency (IEA), *Solar Energy perspectives 2011*. Renewable Energy Technologies, 2011.

[2] A. Fernandez-Garcia, E. Zarza, L. Valenzuela, and M. Perez, "Parabolic-trough solar collectors and their applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 7, pp. 1695 – 1721, 2010.

[3] G. W. Crabtree and N. S. Lewis, "Solar energy conversion," *Physics Today*, vol. 60 (3), pp. 37 – 42, 2007.

[4] International Energy Agency (IEA), "Technology roadmap - solar thermal electricity," 2014.

[5] R. Girard, "Rapport d'activité : Etude de la durabilité des miroirs CSP," tech. rep., Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), 2014.

[6] L. A. Weinstein, J. Loomis, B. Bhatia, D. M. Bierman, E. N. Wang, and G. Chen, "Concentrating solar power," *Chemical Reviews*, 2015.

[7] G. Zhu, T. Wendelin, M. J. Wagner, and C. Kutscher, "History, current state, and future of linear Fresnel concentrating solar collectors," *Solar Energy*, vol. 103, pp. 639 – 652, 2014.

[8] M. Mehos, C. Turchi, J. Vidal, M. Wagner, Z. Ma, C. Ho, W. Kolb, C. Andraka, and A. Kruizenga, "Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap," tech. rep., National Renewable Energy Laboratory and Sandia National Laboratories, 2017.

[9] US Department of Energy (DOE), "The history of solar." https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf, 2004.

[10] C. Silvi, "The work of italian solar energy pioneer giovanni francia (1911-1980)," *Proceeding of ISES 2005*, 2005.

[11] NREL, "Solar two demonstrates clean power for the future," 2000.

[12] International Energy Agency (IEA). https://www.solarpaces.org/.

[13] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Concentrating solar power projects." http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/index.cfm.

[14] F. Sutter, A. Fernandez-Garcia, P. Heller, K. Anderson, G. Wilson, M. Schmücker, and P. Marvig, "Durability testing of silvered-glass mirrors," *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 1568 – 1577, 2015.

[15] "STAGE-STE Project." http://stage-ste.eu/.

[16] CNRS PROMES, "Historique du laboratoire PROMES." http://www.promes.cnrs.fr/index.php?page=historique.

[17] A. Czanderna, K. Masterson, and T. M. Thomas, "Silver/glass mirrors for solar thermal systems," tech. rep., Solar Energy Research Institute (SERI), 1985.

[18] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Successes and current projects in corrosion and durability." https://www.nrel.gov/csp/corrosion-durability-projects.html, 2017.

[19] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Corrosion and durability research." https://www.nrel.gov/csp/corrosion-durability.html, 2017.

[20] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Lab characterization." https://www.nrel.gov/csp/lab-characterization.html#weathering, 2017.

[21] Sandia National Laboratories. http://www.sandia.gov/about/history/index.html.

[22] Sandia National Laboratories. http://energy.sandia.gov/energy/renewable-energy/solar-energy/csp-2/.

[23] CENER. http://www.cener.com/en/.

[24] LNEG. http://www.lneg.pt/.

[25] F. Sallaberry, F. Sutter, H. Almond, C. Delord, A. Fernández-García, and T. Diamantino, "Review of test methods for durability of reflectors," tech. rep., STAGE STE, 2016.

[26] INES. http://www.ines-solaire.org/.

[27] Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), "Wascop project." http://wascop.eu/.

[28] F. Sallaberry, F. Sutter, H. Almond, P. King, C. Delord, A. Fernández-García, T. Diamantino, and I. Iparraguirre, "Degradation mechanisms of outdoor exposed reflectors," tech. rep., STAGE STE, 2015.

[29] CEA, "DURASOL project – durability for solar materials and systems." http://www.durasol.fr/, 2016.

[30] R. Guerrero-Lemus and J. M. Martinez-Duart, *Renewable Energies and CO2*, vol. 3 of *Lecture Notes in Energy*, ch. 7, pp. 135–151. Springer London, 2013.

[31] F. Trieb, C. Schillings, M. O'Sullivan, T. Pregger, and C. Hoyer-Klick, "Global potential of concentrating solar power," in *SolarPACES Conference*, 2009.

[32] M. Kottek, J. Grieser, C. Beck, B. Rudolf, and F. Rubel, "World map of Köppen-Geiger climate classification uptdated," *Meteorol. Z.*, vol. 15, pp. 259–263, 2006.

[33] International Energy Agency (IEA), "Technology roadmap - CSP," 2010.

[34] SolarPACES, "CSP Projects Around the World." http://www.solarpaces.org/csp-technology/csp-projects-around-the-world, 2016.

[35] M. Chaanaoui, S. Vaudreuil, and T. Bounahmidi, "Benchmark of Concentrating Solar Power Plants: Historical, Current and Future Technical and Economic Development," *Procedia Computer Science*, vol. 83, pp. 782 – 789, 2016.

[36] IRENA, "Renewable power generation costs in 2017," Tech. Rep. ISBN 978-92-9260-040-2, International Renewable Energy Agency (IRENA), 2018.

[37] SolarPACES, "Solar Electric Generating Station VII." http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=34, 2015.

[38] IRENA, "Renewable energy technologies: Cost analysis series," tech. rep., IRENA (International Renewable Energy Agency), 2012.

[39] California Energy Commission, "Ivanpah solar electric generating system." http://www.energy.ca.gov/sitingcases/ivanpah/index.html.

[40] A. Taylor, "The Ivanpah solar electric generating system." http://www.theatlantic.com/photo/2014/03/the-ivanpah-solar-electric-generating-system/100692/, 2014.

[41] MASDAR, "Solar Impulse 2 Soars Over Gemasolar, Masdar's Solar Thermal Plant in Seville." http://www.masdar.ae/en/solar-impulse/detail/solar-impulse-2-soars-over-gemasolar-masdars-solar-thermal-plant-in-seville.

[42] D. A. Baharoon, H. A. Rahman, W. Z. W. Omar, and S. O. Fadhl, "Historical development of concentrating solar power technologies to generate clean electricity efficiently: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, pp. 996 – 1027, 2015.

[43] CSP World, "Maricopa solar project." http://cspworld.org/cspworldmap/maricopa-solar-project.

[44] International Energy Agency (IEA), "Energy Technology Perspectives 2015 - Tracking Clean Energy Progress," 2015.

[45] B. Gallego and M. Poliafico, "CSP Towers and Chile – Part 1: Market Evolution," 2014.

[46] S. Meyen, M. Montecchi, C. Kennedy, G. Zhu, M. Gray, J. Crawford, S. Hiemer, W. Platzer, A. Heimsath, M. O'Neill, S. Ziegler, S. Brändle, and A. Fernández, "Parameters and method to evaluate the solar reflectance properties of reflector materials for concentrating solar power technology," tech. rep., SolarPACES workgroup, 2013.

[47] C. E. Kennedy and K. Terwilliger, "Optical durability of candidate solar reflectors," in *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 127, pp. 142–148, 2005.

[48] C. Delord, C. Bouquet, R. Couturier, and O. Raccurt, "Characterization of glass mirrors durability for CSP," in *SolarPACES Conference*, p. 10, 2012.

[49] C. Bouquet, "Etude de la durabilité des réflecteurs d'une centrale solaire thermodynamique de type Fresnel," tech. rep., CEA / Laboratoire des Echangeurs Thermiques, 2012.

[50] P. Good, T. Cooper, M. Querci, N. Wiik, G. Ambrosetti, and A. Steinfeld, "Spectral reflectance, transmittance, and angular scattering of materials for solar concentrators," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 509 – 522, 2016.

[51] G. Jorgensen, C. Kennedy, D. King, and K. Terwilliger, "Optical durability testing of candidate solar mirrors," tech. rep., NREL, 2000.

[52] C. Kennedy, K. Terwilliger, and G. J. Jorgensen, "Further analysis of accelerated exposure testing of thin-glass mirror matrix," in *Proceedings of ES2007 - Energy Sustainability 2007*, ASME, 2007.

[53] "Rapport du sommet mondial pour le développement durable," tech. rep., Organisation des Nations Unies (ONU), 2002.

[54] "Informations confidentielles données par les fabricants."

[55] A. García-Segura, A. Fernández-García, M. Ariza, F. Sutter, and L. Valenzuela, "Durability studies of solar reflectors: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 453 – 467, 2016.

[56] D. Weldon, *Failure Analysis of Paints and Coatings*. Wiley, 2009.

[57] Alubond, "Alubond light weight composite metallic mirrors." www.alubond.com.

[58] F. Sutter, S. Ziegler, M. Schmücker, P. Heller, and R. Pitz-Paal, "Modelling of optical durability of enhanced aluminum solar reflectors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 37 – 45, 2012.

[59] J. Wette, F. Sutter, and A. Fernández-García, "Development of standardized tests for aluminium reflectors," in *EuroMat*, 2013.

[60] T. Fend, G. Jorgensen, and H. Küster, "Applicability of highly reflective aluminium coil for solar concentrators," *Solar Energy*, vol. 68, no. 4, pp. 361 – 370, 2000.

[61] F. Sutter, P. Heller, S. Meyen, R. Pitz-Paal, C. Kennedy, A. Fernández-García, and M. Schmücker, "A new method to characterize degradation of first surface aluminum reflectors," in *SolarPACES Conference*, 2010.

[62] J. Wette, F. Sutter, and A. Fernandez, "Accelerated aging and life time prediction for solar concentrators," in *CSP Today*, 2015.

[63] Alanod, "Miro-silver products." https://www.alanod.com/en/reflection/miro-silver/.

[64] P. Schissel, "Polymeric glazings," tech. rep., Solar Energy Research Institute (SERI), 1983.

[65] M. J. DiGrazia, G. Jorgensen, R. Gee, C. Bingham, and C. Loux, "Reflectech® polymer mirror film advancements in technology and durability testing," in *Proceedings Of The Asme 5th International Conference On Energy Sustainability 2011, Pts A-c*, pp. 477–483, ASME, Adv Energy Syst Div; ASME, Solar Energy Div, 2010.

[66] M. DiGrazia, R. Gee, and G. Jorgensen, "Reflectech® mirror film attributes and durability for csp applications," vol. 2, (San Francisco, CA), pp. 677–682, 2009.

[67] M. DiGrazia, G. Jorgensen, R. Gee, and C. Bingham, "Service life prediction for reflectech mirror film," in *WREF 2012*, vol. 2, (Denver, CO), pp. 926–933, 2012.

[68] C. Kennedy, "Advanced CSP R&D," in *Solar Energy Technologies Program Peer Review*, 2010.

[69] K. Minolta, "Novel mirror film with clear hard coat." http://konicaminolta.jp, 2013.

[70] T. Kumagai, "Film mirror and reflecting apparatus for solar power generation," 2012.

[71] T. Kumagai, "Mirror and reflective device for generating solar power," 2012.

[72] M. Mochizuki, "Film mirror for solar thermal power generation, method for producing film mirror for solar thermal power generation, and reflectng device for solar thermal power generation," 2013.

[73] ReflecTech, "Reflectech plus mirror film." Booklet, 2013.

[74] Skyfuel, "Next generation solar parabolic trough technology." Booklet, 2011.

[75] Skyfuel, "Skyfuel website." http://www.skyfuel.com/en/home/.

[76] 3M, "3M Solar Mirror Film 1100 Application Guide," 2012.

[77] C. K. Ho, J. Sment, J. Yuan, and C. A. Sims, "Evaluation of a reflective polymer film for heliostats," *Solar Energy*, vol. 95, pp. 229 – 236, 2013.

[78] P. Schissel, G. Jorgensen, C. Kennedy, and R. Goggin, "Silvered-PMMA reflectors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 33, no. 2, pp. 183 – 197, 1994.

[79] L. L. Kazmerskia, M. A. Jardana, Y. A. Jnoobia, Y. A. Shayaa, and J. J. John, "Ashes to ashes, dust to dust: Averting a potential showstopper for solar photovoltaics," *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*, 2014.

[80] W. Glaubitt and P. Löbmann, "Anti-soiling effect of porous SiO2 coatings prepared by sol–gel processing," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 59, no. 2, pp. 239–244, 2011.

[81] K. A. Brown, T. N. Narum, and M. B. Ali, "Anti-soiling compositions containing nanoparticles and polymers with carboxylic acid groups or salts thereof," 2016.

[82] M. Köhl, B. Carlsson, G. Jorgensen, and A. W. Czanderna, *Performance and durability assessment: Optical Materials for Solar Thermal systems*. Elsevier Science, 2004.

[83] W. Nelson, *Accelerated Testing: Statistical models, tests plans, and data analyses*. John Wiley & Sons, Inc, 1990.

[84] M. Köhl, "Accelerated service life testing of photovoltaic modules," 2013.

[85] W. Nelson, "Accelerated life testing - step-stress models and data analyses," *IEEE Transactions on Reliability*, vol. R-29, no. 2, pp. 103–108, 1980.

[86] W. Jones, R. Elmore, J. Lee, and C. Kennedy, "Step-stress accelerated degradation testing for solar reflectors," in *SolarPACES Conference*, 2011.

[87] J. Lee, R. Elmore, C. Kennedy, M. Gray, and W. Jones, "Lifetime prediction for degradation of solar mirrors using step-stress accelerated testing," in *Workshop of Accelerated Stress Testing and Reliability*, NREL, 2011.

[88] J. Lee and R. Pan, "Analyzing step-stress accelerated life testing data using generalized linear models," *IIE Transactions*, vol. 42, no. 8, pp. 589–598, 2010.

[89] F. Sutter, J. Wette, A. Fernández-García, S. Ziegler, and R. Dasbach, "Accelerated aging testing of aluminum reflectors for concentrated solar power," tech. rep., DLR, CIEMAT, Alanod, Almeco, 2016.

[90] G. Jorgensen, H.-M. Kim, and T. Wendelin, "Durability studies of solar reflector materials exposed to environmental stresses," in *Durability testing of Nonmetallic Materials, ASTM STP*, vol. 1294, pp. 121–135, 1996.

[91] F. Sutter, A. Fernandez-Garcia, J. Wette, and P. Heller, "Comparison and evaluation of accelerated aging tests for reflectors," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1718 – 1727, 2014.

[92] "IEC 61215:2005: Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval," 2005.

[93] "IEC 62108:2007: Concentrator photovoltaic (CPV) modules and assemblies - Design qualification and type approval," 2007.

[94] "ISO 6270-2:2005: Paints and varnishes – Determination of resistance to humidity," 2005.

[95] "ISO 22975-3:2014: Solar energy - Collector components and materials - Part 3: Absorber surface durability," 2014.

[96] "ISO 9142 Adhesives – Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints."

[97] "ISO 10640:2011: Plastics - Methodology for assessing polymer photoageing by FTIR and UV/visible spectroscopy," 2011.

[98] A. Nijaoui, S. Rachidi, H. Bouzekri, O. Raccurt, F. Vidal, R. Albert, E. L. Baron, and M. Boudi, "Survey of potential outdoor accelerated ageing systems for the characterization of csp components' durability," in *2018 9th International Renewable Energy Congress (IREC)*, pp. 1–8, 2018.

[99] H. Hardcastle, "Ultra-accelerated weathering II: Considerations for accelerated data-based weathering service life predictions," 2015.

[100] H. Hardcastle, G. Jorgensen, and C. Bingham, "Ultra-accelerated weathering system I: Design and functional considerations," *JCT CoatingsTech*, vol. 7, no. 8, pp. 28–37, 2010.

[101] "ISO 16474-3: Paints and varnishes – Methods of exposure to laboratory light sources - Part 3: Fluorescent UV lamps," 2014.

[102] "ISO 11507:2007: Paints and varnishes - Exposure of coatings to artificial weathering - Exposure to fluorescent UV lamps and water," 2007.

[103] Skyfuel. http://www.skyfuel.com/products/reflectech/.

[104] "ISO 877-3:2009: Plastics – Methods of exposure to solar radiation. Part 3: Intensified weathering using concentrated solar radiation," 2009.

[105] "ASTM G90: Standard Practice for Performing Accelerated Outdoor Weathering of Nonmetallic Materials Using Concentrated Natural Sunlight."

[106] B. Johnson and R. McIntyre, "Analysis of test methods for uv durability predictions of polymer coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 27, no. 1, pp. 95 – 106, 1996.

[107] "ISO 9227:2006 : Corrosion tests in artificial atmospheres – salt spray tests," 2006.

[108] "DIN 50018: 2013-05: Testing in a saturated atmosphere in the presence of sulfur dioxide.."

[109] E. Klimm, T. Kaltenbach, D. Philipp, M. Masche, K.-A. Weiss, and M. Köhl, "Soiling and abrasion testing of surfaces for solar energy systems adapted to extreme climatic conditions," *European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, 2015.

[110] "MIL-STD-810G: Environmental engineering considerations and laboratory tests, US Department of defence."

[111] "IEC 60068-2-60 / EN 60068-2-60: Environmental testing - Part 2: Tests - Test Ke: Flowing mixed gas corrosion test."

[112] M. Karim, *Etude de l'endommagement par érosion et par encrassement des surfaces de miroirs réflecteurs utilisés dans les centrales solaires thermodynamiques*. PhD thesis, Université CADI AYYAD - Faculté des sciences SEMLALIA (Marrakech), 2016.

[113] N. Bracken, J. Macknick, A. Tovar-Hastings, P. Komor, M. Gerritsen, and S. Mehta, "Concentrating Solar Power and Water Issues in the U.S. Southwest," 3 2015.

[114] R. K. Jones, A. Baras, A. A. Saeeri, A. A. Qahtani, A. O. A. Amoudi, Y. A. Shaya, M. Alodan, and S. A. Al-Hsaien, "Optimized cleaning cost and schedule based on

observed soiling conditions for photovoltaic plants in central saudi arabia," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 6, no. 3, pp. 730–738, 2016.

[115] J. Macknick, R. Newmark, G. Heath, and K. C. Hallett, "Operational water consumption and withdrawal factors for electricity generating technologies: a review of existing literature," *Environmental Research Letters*, vol. 7, no. 4, p. 045802, 2012.

[116] T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, and L. L. Kazmerski, "A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 22, pp. 698 – 733, 2013.

[117] "ISO 9211-4 : Optique et photonique - Traitements optiques - Partie 4 : méthodes d'essai spécifiques."

[118] "ASTM D4060-01: Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser."

[119] "ISO 11998:1992: Paints and varnishes – Determination of wetscrub resistance and cleanability of coatings," 1992.

[120] "ASTM 2486 Standard Test Methods for Scrub Resistance of Wall Paints."

[121] F. Sutter, J. Wette, A. Fernández-García, T. Diamantino, M. J. Carvalho, F. Sallaberry, C. Sansom, and O. Raccurt, "Guideline for accelerated ageing testing of reflectors for CSP." http://www.stage-ste.eu/deliverables.php, 2018.

[122] J. Wette, F. Sutter, A. Fernandez, R. Lahlou, and P. Armstrong, "Standardizing accelerated aging testing conditions for silvered-glass reflectors," in *SolarPACES*, 2017.

[123] R. Coyle, J. Barrett, and P. Call, "Durability of silver-glass mirrors in moist acid vapors," *Solar Energy Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 351 – 373, 1982.

[124] V. Burolla, "Deterioration of the silver/glass interface in second surface solar mirrors," *Solar Energy Materials*, vol. 3, no. 1-2, pp. 117 – 126, 1980.

[125] J. Strachan and R. Houser, "Testing and evaluation of large-area heliostats for solar thermal applications," tech. rep., Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185, 1993.

[126] J. Daniel and J. Coleman, "Progressive changes in microstructure and composition during degradation of solar mirrors," *Solar Energy Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 135 – 150, 1980.

[127] R. Bethea, M. Barriger, P. Williams, and S. Chin, "Environmental effects on solar concentrator mirrors," *Solar Energy*, vol. 27, no. 6, pp. 497 – 511, 1981.

[128] E. Schutz, F. Berger, O. Dirckx, and A. Chambaudet, "Study of degradation mechanisms of a paint coating during an artificial aging test," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, no. 1, pp. 123 – 130, 1999.

[129] T. Thomas, J. Pitts, and A. Czanderna, "Surface analysis of commercially made mirrors," *Applications of Surface Science*, vol. 15, no. 1, pp. 75 – 92, 1983.

[130] T. Fend, B. Hoffschmidt, G. Jorgensen, H. Kaster, D. Krager, R. Pitz-Paal, P. Rietbrock, and K.-J. Riffelmann, "Comparative assessment of solar concentrator materials," *Solar Energy*, vol. 74, no. 2, pp. 149 – 155, 2003.

[131] C. Kennedy, "2008 solar annual review meeting," 2008.

[132] C. Kennedy, K. Terwilliger, and M. Milbourne, “Development and testing of solar reflectors,” Tech. Rep. NREL/CP-520-36582, National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2005.

[133] C. Kennedy, K. Terwilliger, and A. Warrick, “Optical durability of candidate solar reflector materials,” in *Parabolic Trough Technology Workshop*, NREL, 2007.

[134] F. Wiesinger, F. Sutter, A. Fernandez-Garcia, J. Reinhold, and R. Pitz-Paal, “Sand erosion on solar reflectors: Accelerated simulation and comparison with field data,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, Part 3, pp. 303 – 313, 2016.

[135] F. Sutter, A. Fernandez-Garcia, P. Heller, K. Anderson, G. Wilson, M. Schmücker, and P. Marvig, “Durability testing of silvered-glass mirrors,” vol. 69, pp. 1568 – 1577, 2014. International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems, SolarPACES 2014.

[136] A. Fernandez-Garcia, R. Diaz-Franco, L. Martinez, and J. Wette, “Study of the effect of acid atmospheres in solar reflectors durability under accelerated aging conditions,” *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1682 – 1691, 2014.

[137] A. A. Merrouni, F. Wolfertstetter, A. Mezrhab, S. Wilbert, and R. Pitz-Paal, “Investigation of soiling effect on different solar mirror materials under moroccan climate,” *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 1948 – 1957, 2015.

[138] R. Girard, C. Delord, A. Disdier, and O. Raccurt, “Critical constraints responsible to solar glass mirror degradation,” *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 1519 – 1528, 2015.

[139] Z. Edfouf, M. Guerguer, and O. Raccurt, “Glass and polymeric mirrors ageing under different moroccan weathers, an application for {CSP} power plants,” *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 1508 – 1518, 2015.

[140] M. Karim, S. Naamane, C. Delord, and A. Bennouna, “Laboratory simulation of the surface erosion of solar glass mirrors,” *Solar Energy*, vol. 118, pp. 520 – 532, 2015.

[141] M. Karim, S. Naamane, C. Delord, and A. Bennouna, “Study of the surface damage of glass reflectors used in concentrated solar power plants,” *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 106 – 115, 2015.

[142] M. Karim, S. Naamane, and C. Delord, “Evaluation of the behaviour of different solar mirrors against soiling phenomenon,” in *2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, pp. 326–329, 2016.

[143] A. Fernández-García, L. Martínez-Arcos, F. Sutter, J. Wette, F. Sallaberry, R. Erice, T. Diamantino, M. J. Carvalho, O. Raccurt, A.-C. Pescheux, G. Imbuluzqueta, and M. Machado, “Accelerated aging test of solar reflectors according to the new AENOR standard – results of a round robin test,” *Energy Procedia*, 2018.

[144] M. Berry and H. Dursch, “Exposure testing of solar collector plastic films,” *Solar Energy Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 247 – 261, 1980.

[145] R. Almanza, C. Jiefeng, G. Correa, and M. Mazari, “Further option for solar concentrators: Aluminum first surface mirrors,” *Solar Energy*, vol. 54, no. 5, pp. 333 – 343, 1995.

[146] R. Almanza, P. Hernandez, I. Martinez, and M. Mazari, “Development and mean life of aluminum first-surface mirrors for solar energy applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1647 – 1651, 2009.

[147] R. Almanza and I. Martínez, *Solar Power*, ch. 6, pp. 79–102. InTech, 2012.

[148] P. Nostell, A. Roos, and B. Karlsson, "Ageing of solar booster reflector materials," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 54, no. 1–4, pp. 235 – 246, 1998.

[149] M. Brogren, A. Helgesson, B. Karlsson, J. Nilsson, and A. Roos, "Optical properties, durability, and system aspects of a new aluminium-polymer-laminated steel reflector for solar concentrators," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 82, no. 3, pp. 387 – 412, 2004.

[150] M. Brogren, B. Karlsson, A. Roos, and A. Werner, "Analysis of the effects of outdoor and accelerated ageing on the optical properties of reflector materials for solar energy applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 82, no. 4, pp. 491 – 515, 2004.

[151] T. Wendelin and G. Jorgensen, "An outdoor exposure testing program for optical materials used in solar thermal electric technologies," Tech. Rep. NREL/TP-471-5865 / UC Category: 237 / DE94000265, NREL, 1994.

[152] J. Wette, F. Sutter, and A. Fernandez-Garcia, "Correlating outdoor exposure with accelerated aging tests for aluminum solar reflectors," vol. 1734, 2016.

[153] B. Carlsson, K. Moller, M. Köhl, M. Heck, S. Brunold, U. Frei, J.-C. Marechal, and G. Jorgensen, "The applicability of accelerated life testing for assessment of service life of solar thermal components," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 84, no. 14, pp. 255 – 274, 2004.

[154] W. Q. Meeker, L. A. Escobar, and V. Chan, "Using accelerated tests to predict service life in highly-variable environments," *Service Life Prediction: Methodology and Metrologies.*, 2000.

[155] R. L. Feller, *Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects*. The J. Paul Getty Trust, 1994.

[156] H.-Z. Ding and Z. Wang, "Time-temperature superposition method for predicting the permanence of paper by extrapolating accelerated ageing data to ambient conditions," *Cellulose*, vol. 14, pp. 171–181, 2007.

[157] C. G. Shirley, "THB reliability models and life prediction for intermittently-powered non-hermetic components," in *32nd Annual International Reliability Physics Symposium*, pp. 72–77, 1994.

[158] M. Köhl, "Performance, durability and sustainability of advanced windows and solar components for building envelopes," Final Report Task 27-B, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems for PTJ Jülich, 2007.

[159] L. A. Escobar and W. Q. Meeker, "A review of accelerated test models," *Statistical Science 2006*, vol. 21, no. 4, pp. 552–577, 2006.

[160] E. F. Cuddihy, "Surface soiling: theoretical mechanisms and evaluation of low-soiling coatings," 1983.

[161] G. Picotti, P. Borghesani, M. Cholette, and G. Manzolini, "Soiling of solar collectors – modelling approaches for airborne dust and its interactions with surfaces," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 2343 – 2357, 2018.

[162] S. C. Costa, A. S. A. Diniz, and L. L. Kazmerski, "Solar energy dust and soiling r&d progress: Literature review update for 2016," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2504 – 2536, 2018.

[163] C. K. Ho, "Review of avian mortality studies at concentrating solar power plants," *Energy Procedia*, vol. 1734, 2016.

[164] C. Delord, A. Blaise, A. Fernandez-Garcia, L. Martinez-Arcos, F. Sutter, and T. Reche-Navarro, "Soiling and degradation analysis of solar mirrors," vol. 1734, 2016. cited By 1.

[165] M. Guerguer, M. Karim, S. Naamane, Z. Edfouf, O. Raccurt, and C. Delord, "Soiling deposition on solar mirrors exposed in morocco," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1850, no. 1, p. 130005, 2017.

[166] M. Köhl, "From climate data to accelerated test conditions," 2011.

[167] M. Köhl, "Is it possible to design accelerated service life tests for pv modules?," 2011.

[168] B. Roeder, M. Köhl, J. Schlothauer, and S. Hoffmann, "Linking accelerated ageing tests and outdoor testing," in *2nd Atlas/NIST Workshop on Photovoltaic Materials Durability Agenda*, 2013.

[169] B. Carlsson, S. Brunold, A. Gombert, M. Heck, M. Köhl, V. Kübler, O. Holk, G. Jorgensen, B. Karlsson, M. Prates, K.Möller, M. Brogren, A. Roos, A. Werner, M. Zinzi, and M. Ghaleb, "Study on durability and service lifetime prediction of some static solar energy materials," *10DBMC International Conference On Durability of Building Materials and Components*, p. 8, 2005.

[170] P. A. Schweitzer, *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*. CRC Press, 2009.

[171] M. Karim, S. Naamane, I. E. A. E. Hassani, C. Delord, S. Belcadi, P. Tochon, and A. Bennouna, "Towards the prediction of CSP mirrors wear: Methodology of analysis of influencing parameters on the mirrors surface degradation: Application in two different sites in morocco," *Solar Energy*, vol. 108, pp. 41 – 50, 2014.

[172] A. Heimsath, P. Lindner, E. Klimm, T. Schmid, K. Moreno, Y. Elon, M. Am-Shallem, and P. Nitz, "Specular reflectance of soiled glass mirrors - study on the impact of incidence angles," *Energy Procedia*, vol. 1734, 2016.

[173] F. Anglani, J. Barry, and W. Dekkers, "Development and validation of a stationary water-spray cleaning system for concentrated solar thermal (cst) reflectors," *Solar Energy*, vol. 155, pp. 574 – 583, 2017.

[174] F. Dia, N. Mbengue, O. N. Sarr, M. Diagne, O. A. Niasse, A. Dieye, M. Niang, B. Ba, and C. Sene, "Model associated with the study of the degradation based on the accelerated test: A literature review," *Open Journal of Applied Sciences*, vol. 6, pp. 49–63, 2016.

[175] S. Arrhenius, "Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren.," *International journal of research in physical chemistry and chemical physics*, vol. 4, no. 1, pp. 226–248, 1889.

[176] S. Glasstone, K. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*. International chemical series, McGraw-Hill Book Company, Incorporated, 1941.

[177] K. Gillen and R. Clough, "Time-temperature-dose rate superposition: A methodology for extrapolating accelerated radiation aging data to low dose rate conditions," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 24, no. 2, pp. 137–168, 1989.

[178] D. C. Miller, E. Annigoni, A. Ballion, J. G. Bokria, L. S. Bruckman, D. M. Burns, L. Elliott, R. H. French, S. Fowler, X. Gu, C. C. Honeker, M. D. Kempe, H. Khonkar, M. Köhl, P. J. Krommenhoek, L.-E. Perret-Aebi, N. H. Phillips, K. P. Scott, F. Sculati-Meillaud, T. Shioda, S. Suga, S. Watanabe, , and J. H. Wohlgemuth, "Extrapolating Accelerated UV Weathering Data: Perspective From PVQAT Task Group 5," in *NREL PV Module Reliability Workshop*, 2015.

[179] O. Haillant, D. Dumbleton, and A. Zielnik, "An arrhenius approach to estimating organic photovoltaic module weathering acceleration factors," *Solar EnergyMaterials&SolarCells*, vol. 95, pp. 1889–1895, 2011.

[180] M. Celina, K. Gillen, and R. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-arrhenius behaviour due to two competing processes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, no. 3, pp. 395 – 404, 2005.

[181] K. T. Gillen, M. Celina, and R. L. Clough, "Limitations of the Arrhenius methodology," *Digital Library, crediting UNT Libraries Government Documents Department*, 1998.

[182] M. Celina, "Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 12, pp. 2419 – 2429, 2013.

[183] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, and L. Matisova-Rychla, "On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 58, no. 3, pp. 283 – 289, 1997.

[184] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, and J. Verdu, "Sur l'utilisation de la loi d'arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères," *Mater. Tech.*, vol. 95, no. 3, pp. 167–177, 2007.

[185] H. Eyring, "Steric hindrance and collision diameters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 8, pp. 3191–3203, 1932.

[186] H. Eyring and M. Polanyi, "On simple gas reactions," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. Abteilung B, no. 12, pp. 279–311, 1931.

[187] H. Eyring, "The energy of activation for bimolecular reactions involving hydrogen and the halogens, according to the quantum mechanics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, no. 7, pp. 2537–2549, 1931.

[188] J. E. Pickett and J. R. Sargent, "Sample temperatures during outdoor and laboratory weathering exposures," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 2, pp. 189 – 195, 2009.

[189] D. R. Bauer, "Interpreting weathering acceleration factors for automotive coatings using exposure models," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, no. 3, pp. 307 – 316, 2000.

[190] R. R. Dixon, "Thermal aging predictions from an Arrhenius plot with only one data point," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-15, no. 4, pp. 331–334, 1980.

[191] D. Dumbleton and O. Haillant, "Environmental durability of PV modules - a model for accelerated testing," in *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 91–95, 2011.

[192] P. Rajput, O. Sastry, and G. Tiwari, "Effect of irradiance, temperature exposure and an Arrhenius approach to estimating weathering acceleration factor of Glass, EVA and Tedlar in a composite climate of India," *Solar Energy*, vol. 144, pp. 267 – 277, 2017.

[193] T. J. McMahon, "Accelerated testing and failure of thin-film PV modules," *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*, vol. 12, pp. 235–248, 2004.

[194] B. Carlsson, K. Moller, M. Köhl, U. Frei, and S. Brunold, "Qualification test procedure for solar absorber surface durability," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, no. 3, pp. 255 – 275, 2000.

[195] S. Kurtz, K. Whitfield, D. Miller, J. Joyce, J. Wohlgemuth, M. Kempe, N. Dhere, N. Bosco, and T. Zgonena, "Evaluation of high-temperature exposure of rack-mounted photovoltaic modules," in *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 002399–002404, 2009.

[196] O. Raccurt, F. Matino, A. Disdier, J. Braillon, A. Stollo, D. Bourdon, and A. Maccari, "In air durability study of solar selective coating for parabolic trough technology," *Energy Procedia*, vol. 1850, 2017.

[197] O. Raccurt and A. Disdier, "Accelerated ageing tests for durability study of solar absorber coatings on metallic substrate for solar thermal energy (STE) application," in *Energy Procedia*, 2018.

[198] J. Wendel, "Thermodynamics and kinetics of tungsten oxidation and tungsten oxide sublimation in the temperature interval 200–1100°C," Master's thesis, Lund university, 2014.

[199] D. Crowe and A. Feinberg, *Design for Reliability*, ch. 9 - Concepts in accelerated testing. CRC Press, 2001.

[200] J. W. Martin, J. W. Chin, and T. Nguyen, "Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 47, pp. 292 – 311, 2003.

[201] R. Bunsen and H. Roscoe, "Photochemische Untersuchungen (I)," *Annalen der Physik*, vol. 184, no. 10, pp. 193–273, 1859.

[202] C. E. K. Mees, *The Theory of the Photographic Process*. The Macmillan Company, 1942.

[203] K. Schwarzschild, "On the deviations from the law of reciprocity for bromide of silver gelatine," *Astrophysical Journal*, vol. 11, pp. 89–91, 1900.

[204] E. Kron, "Über das schwärzungsgesetz photographischer trcokenplatten," *Annalen der Physik*, vol. 346, no. 9, pp. 751–758, 1913.

[205] D. Bauer, J. Gerlock, and D. Mielewski, "Photostabilization and photodegradation in organic coatings containing a hindered amine light stabilizer. Part VII. HALS effectiveness in acrylic melamine coatings having different free radical formation rates," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 36, no. 1, pp. 9 – 15, 1992.

[206] D. R. Bauer, "Predicting in-service weatherability of automotive coatings: a new approach," *Journal of Coatings Technology*, vol. 69, no. 864, pp. 85–96, 1997.

[207] D. R. Bauer and J. W. Martin, eds., *Service Life Prediction of Organic Coatings: A Systems Approach*, vol. 722. American Chemical Society, 1999.

[208] D. R. Bauer, "Global exposure models for automotive coating photo-oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, no. 3, pp. 297 – 306, 2000.

[209] J. Larché, P. Bussière, and J. Gardette, "Characterisation of accelerated ageing devices for prediction of the service life of acrylic-melamine/urethane thermosets," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 8, pp. 1530 – 1536, 2011.

[210] J. Gerlock, D. Bauer, L. Briggs, and J. Hudgens, "Photostability of acrylic/melamine enamels. effect of polymer composition and polymerization conditions on photo-initiation rates," *Progress in Organic Coatings*, vol. 15, no. 3, pp. 197 – 208, 1987.

[211] E. Cuddihy, "The Aging Correlation (RH + T): Relative Humidity (%) + Temperature (°C)," tech. rep., U.S. Department of Energy, 1986.

[212] D. J. Klinger, "Humidity acceleration factor for plastic packaged electronic devices," *Quality and Reliability Engineering International*, vol. 7, no. 5, pp. 365–370, 1991.

[213] J. E. Gunn, R. E. Camenga, and S. K. Malik, "Rapid Assessment of the Humidity Dependence of IC Failure Modes by Use of HAST," in *21st International Reliability Physics Symposium*, pp. 66–72, 1983.

[214] K. Striny and A. Schelling, "Reliability evaluation of aluminum-metallized mos dynamic ram's in plastic packages in high humidity and temperature environments," *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 4, no. 4, pp. 476–481, 1981.

[215] N. C. Park, W. W. Oh, and D. H. Kim, "Effect of temperature and humidity on the degradation rate of multicrystalline silicon photovoltaic module," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, p. 9, 2013.

[216] S. Peck, "Comprehensive model for humidity testing correlation," *IEEE / IRPS*, no. 215, pp. 398–1222, 1986.

[217] G. M. Kimball, S. Yang, and A. Saproo, "Global acceleration factors for damp heat tests of PV modules," in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 0101–0105, 2016.

[218] G. Caswell, "Temperature and Humidity Acceleration Factors on MLV Lifetime," tech. rep., DfR Solutions, 2015.

[219] B. Reich and E. B. Hakim, "Environmental factors governing field reliability of plastic transistors and integrated circuits," in *10th Reliability Physics Symposium*, pp. 82–87, 1972.

[220] "MIL-STD-202G - Electronic & Electrical Component Testing Standards," 2002.

[221] A. Desombre, *Methodology for a Reliability Study on Photovoltaic Modules*, pp. 741–745. Springer Netherlands, 1981.

[222] O. Raccurt, C. Delord, C. Bouquet, and R. Couturier, "Correlation between solar mirror degradation and colorimetric measurement of protective back layer," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1700 – 1707, 2014.

[223] C. Delord, C. Bouquet, R. Couturier, and O. Raccurt, "Accelerated weathering of solar mirror a new methodology based on the monitoring of protective back layer degradation," *6th European Weathering Symposium EWS*, 2013.

[224] C. Avenel, O. Raccurt, J.-L. Gardette, and S. Therias, "Accelerated aging of solar mirrors: UV irradiance of mirrors back side." SolarPACES Conference, 2017.

[225] R. W. Lawson, "A review of the status of plastic encapsulated semiconductor component reliability," *British Telecom technology journal*, vol. 2, no. 2, pp. 95–111, 1984.

[226] J. E. Gunn, S. K. Malik, and P. M. Mazumdar, "Highly accelerated temperature and humidity stress test technique (hast)," in *19th International Reliability Physics Symposium*, pp. 48–51, 1981.

[227] C. Avenel, O. Raccurt, J.-L. Gardette, and S. Therias, "Review of accelerated ageing test modelling and its application to solar mirrors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 186, pp. 29 – 41, 2018.

[228] F. Sutter, S. Meyen, P. Heller, and R. Pitz-Paal, "Development of a spatially resolved reflectometer to monitor corrosion of solar reflectors," *Optical Materials*, vol. 35, no. 8, pp. 1600 – 1608, 2013.

[229] OMT Solutions BV, "Absolute reflectance/ transmittance analyzer (arta)."

[230] Devices & Services Company, *Portable Specular Reflectometer 15R-USB Advanced Features*, D&S technical note 09-3 ed., 2009.

[231] M. Murray, *Development and optimization of back surface acrylic solar mirrors to assure 25 year lifetime performance*. Masters of materials science and engineering, Case Western Reserve University, 2013.

[232] M. Montecchi, C. Delord, O. Raccurt, A. Disdier, F. Sallaberry, A. Garcia de Jalon, A. Fernandez-Garcia, S. Meyen, C. Happich, A. Heimsath, and W. Platzer, "Hemispherical reflectance results of the solarpaces reflectance round robin," *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 1904 – 1910, 2015.

[233] PerkinElmer, "Lambda 950 uv/vis spectrophotometer." http://www.perkinelmer.com/fr/product/lambda-950-uv-vis-nir-spectrophotometer-l950.

[234] F. Pern and A. Czanderna, "Characterization of ethylene vinyl acetate (eva) encapsulant: Effects of thermal processing and weathering degradation on its discoloration," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 25, no. 1, pp. 3 – 23, 1992.

[235] F. Pern, "Luminescence and absorption characterization of ethylene-vinyl acetate encapsulant for pv modules before and after weathering degradation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 41, no. 2, pp. 125 – 139, 1993.

[236] F. Pern, "Factors that affect the eva encapsulant discoloration rate upon accelerated exposure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41-42, pp. 587 – 615, 1996.

[237] E. Tesser, L. Lazzarini, and S. Bracci, "Investigation on the chemical structure and ageing transformations of the cycloaliphatic epoxy resin ep2101 used as stone consolidant," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 31, pp. 72 – 82, 2018.

[238] Meteotest Company, "Meteonorm 7: Global meteorological database for solar energy and applied climatology." http://www.meteonorm.com/, 2015.

[239] "NF ISO 9225:2002 : Corrosivité des atmosphères, mesurage de la pollution," 2002.

[240] X. Gu, Y. Pang, C.-C. Lin, K. Liu, T. Nguyen, and J. W. Chin, "Linking accelerated laboratory and outdoor exposure results for pv polymeric materials: a mechanistic study of eva," *Proc. SPIE*, vol. 8825, pp. 88250L–88250L–15, 2013.

[241] M. Tencer, J. S. Moss, and T. Zapach, "Arrhenius average temperature: the effective temperature for non-fatigue wearout and long term reliability in variable thermal conditions and climates," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 27, no. 3, pp. 602–607, 2004.

[242] D. L. Riboh and T. P. Labuza, "Effect of sine wave temperature cycling on thiamin loss in fortified pasta," *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 6, no. 4, pp. 253–264, 1982.

[243] P. Purnell, "Interpretation of climatic temperature variations for accelerated ageing models," *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 113–118, 2004.

[244] AGC Solar, "Agc solar mirror thin: Extra clear extra thin glass mirror for parabolic dish, parabolic trough collector, CSP and CPV."

[245] Flabeg, "Parabolic mirrors for concentrating solar power (csp)."

[246] M. Wang, R. Vandal, and S. Thomsen, "Durable concentrating solar power (csp) mirrors," Guardian Industries Corp., Science and Technology Center 14511 Romine Road, Carleton, MI 48117, USA.

[247] Saint Gobain Solar, "SGG miralite solar customer specifications," 2010.

[248] J. Márquez-Payés, A. Fernández-García, L. Martínez-Arcos, and F.Sutter, "Durability tests results of solar reflectors for heliostats, manufactured by tg-yueda solar mirror co.," tech. rep., DLR and CIEMAT, 2013.

[249] D. P. A. Medwick, "Solar energy technologies program peer review," in *High Performance Reflector Panels for Concentrating Solar Power Assemblies*, PPG, 2011.

[250] CTS (Climatique & Thermique Service). http://www.cts-climatique.fr/equipements/venticell/.

[251] Nabertherm. https://www.nabertherm.fr/produkte/details/fr/labor_trockenschraenke.

[252] Weiss – Vötsch. https://www.weiss-technik.com/fr/zone-de-produit/etuves-thermiques-et-de-sechage-vtu/.

[253] Weiss – Vötsch. https://www.weiss-technik.com/fileadmin/Redakteur/Mediathek/Broschueren/WeissTechnik/Umweltsimulation/Voetsch/Voetsch-Technik-VC3-VCS3-EN.pdf.

[254] Weiss – Vötsch. http://weiss-uk.com/products/temperature-and-climatic-testing/temperature-and-climatic-test-chambers/benchtop-temperature-climatic-test-chambers.

[255] ESPEC. https://www.espec.de/products/compact/constant-climate-cabinet/.

[256] ATLAS. http://www.cnep-ubp.com/wp-content/uploads/sepap.pdf.

[257] ATLAS. https://www.atlas-mts.com/products/standard-instruments/xenon-weathering/suntest/xxl.

[258] AMTC. http://amc-climatic.pagesperso-orange.fr/presentation.htm.

[259] WeissTechnik. http://weiss-uk.com/products/corrosion-testing/weiss-climate-alternating-test-system.

Durabilité des Miroirs pour l'Énergie Solaire à Concentration : Étude des Modes de Vieillissement

Résumé

La durabilité des miroirs solaires est un point clé pour le développement des centrales solaires à concentration, du fait de l'investissement important, des 30 ans d'opération visés et des zones d'implantations aux climats agressifs. Ces travaux de recherche portent ainsi sur l'étude des modes de dégradation et de la durabilité de miroirs solaires en verre monolithiques ou laminés. Cette thèse a permis d'appliquer avec succès au CSP une méthodologie de prédiction de la durée de vie développée dans des domaines plus matures. Les corrélations entre les vieillissements accélérés et les expositions extérieures réalisées sur trois sites ont mis en avant le rôle prédominant de l'eau et de l'irradiance dans la dégradation des peintures de protection des miroirs monolithiques. Les essais en chaleur humide ont quant à eux été jugés trop agressifs pour les miroirs, considérant de plus les conditions climatiques des sites d'application potentiels. Les résultats expérimentaux des essais de vieillissements accélérés ont conduit à la détermination des paramètres cinétiques des miroirs inclus dans les relations mathématiques modélisant les principaux facteurs de stress identifiés précédemment. Les facteurs d'accélération ont ainsi été calculés pour des essais standards par rapport à des sites comportant des centrales CSP opérationnelles. Ce travail a permis au final d'estimer des durées de vie des miroirs sur les sites choisis, en considérant que seuls les facteurs de stress étudiés intervenaient dans la dégradation.

Mots clés : énergie solaire à concentration (CSP), durabilité, miroirs, prédiction de durée de vie, facteurs d'accélération.

Durability of Mirrors for Concentrating Solar Power: Study of Aging Modes

Abstract

Durability of solar mirrors is a key point for the development of concentrating solar power plants, because of the large investment, the goal of 30 years lifetime and of the implantations areas with hostile climates. This research work concerns the study of degradation modes and of monolithic or laminated glass solar mirrors durability. This thesis allows to successfully apply to CSP a lifetime prediction method already developed in more mature fields. Correlations between accelerated ageing tests and natural outdoor exposures performed on three sites evidence the predominant role of water and irradiance in protection paints of monolithic mirrors degradation. Damp heat tests were evaluated too aggressive for mirrors, considering thus the climatic conditions of potential application sites. Experimental results of accelerated ageing tests lead to the determination of kinetic parameters included in mathematical relationships modelling the main stress factors previously identified. Acceleration factors were then calculated for standard tests compared to sites with operational CSP plants. This work finally allows to estimate lifetimes of mirrors on specific sites, assuming that only the studied stress factors take part in degradation.

Keywords: concentrating solar power (CSP), durability, mirrors, lifetime prediction, acceleration factors.