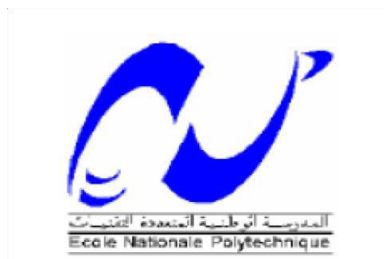


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

En vue de l'obtention du

Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux

**Etude de la protection cathodique par courant
imposé, obtenu par énergie solaire, de deux
systèmes métalliques.**

Proposé et dirigé par :

Pr F. HELLAL

Etudié par :

Fadi Ahmed Islam KHALFALLAH

Karim MEDJOUBI

Soutenu publiquement le 19 Juin 2016, devant le jury composé de :

Président	A. DAIMELLAH	Professeur	ENP
Encadreur	F. HELLAL	Professeur	ENP
Examineur	K. ABADLI	Professeur	ENP
Examineur	H. SEDJAL	Professeur	ENP

Promotion 2016

ملخص

مكافحة التآكل استلزام ذو أهمية اقتصادية وكذلك أمنية، في هذا السياق، تعتبر الحماية المهبطية بالتيار المُطبَّق من أكثر الطرق فعالية. يدرس هذا العمل إمكانية استخدام الطاقة الشمسية لتطبيق الحماية المهبطية على نظامين معدنيين يمكن وجودهما في البيئات الصناعية. إذن، يسمح التشخيص التحت بنوي و الكهروكيميائي للمادتين بتقييم احتياجاتهما من الطاقة. من ناحية أخرى، يمكّننا تشخيص النظام الضوئي من تكميم العرض الطاقوي. وأخيراً، سُنّختم هذه الدراسة، بعد المواءمة بين العرض والطلب الطاقويين، بتطبيق حماية مهبطية كلية وجزئية.

كلمات المفتاح: التآكل , الكهروكيمياء , الاستقطاب الكهروكيميائي, الفولاذ, النحاس، الحماية المهبطية، كثافة التيار، والألواح الشمسية والإضاءة، سرعة التآكل.

Abstract

Corrosion-control engages economic and security issues, in this context, impressed current cathodic protection stands as one of the most effective ways. This work investigates the feasibility of using solar energy to protect cathodically two metallic systems likely to be found in industrial environments. Thus, a microstructural and electrochemical characterization of both materials allows assessment of their energy needs. On the other hand, a characterization of the photovoltaic system quantifies the energy supply. Finally, this study leads, after matching the energetic supply with the demand, to the implementation of a total and a partial cathodic protection.

Key-words: carbon steel, brass, corrosion, electrochemistry, polarization, cathodic protection, current density, electrochemical potential, solar panel, light, corrosion rate.

Résumé

La lutte contre la corrosion est un besoin aussi bien économique que de sécurité, dans ce contexte, la protection cathodique à courant imposé se dresse comme l'un des moyens des plus efficaces. Ce travail étudie la faisabilité de l'utilisation de l'énergie photovoltaïque pour protéger cathodiquement deux systèmes métalliques susceptibles de se trouver en milieu industriel. Ainsi, une caractérisation microstructurale et électrochimique des deux matériaux permet l'évaluation de leurs besoins énergétiques. D'autre part, une caractérisation du système photovoltaïque permet de quantifier l'offre énergétique. Finalement, la présente étude aboutira, en faisant correspondre l'offre à la demande, à l'application d'une protection cathodique totale et partielle.

Mots-clés : acier au carbone, laiton, corrosion, électrochimie, polarisation, protection cathodique, densité de courant, potentiel électrochimique, panneau solaire, éclairage, vitesse de corrosion.

Dédicace

A ma Mère

Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entouré.

A mon Père

L'épaulé solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments, que le bon Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A mes Frères (Amine, Hatem et Brahim) et Sœurs (Sarah et Lina)

Veillez trouver dans ce travail un modeste témoignage de mon admiration et toute ma gratitude, de mon affection la plus sincère et de mon attachement le plus profond.

A Bochra

*Pour ton encouragement, ton soutien
et ta confiance.*

Merci

A mon Binôme Fadi

A mes Amis

*(Guerboukha, Lakhdari, Chekireb, rEmzi, Bilel, Noufel, Youcef,
Mounaim, Djeltiouï, Raid, Selmane, Salah)*

Sans vous je ne serai arrivé à surmonté tous les moments difficiles, pour tous les meilleurs moments dont nous avons partagé, pour votre soutien et encouragement, Merci.

Karim

Dédicace

Maman, papa, Djad, Ninou, Djessy Blue, vous que j'aime tant, vous mes chers, vous, ma boussole, vous, mon abri, je vous dédie ce travail.

Je remercie mon binôme (qui, au lieu de finir notre bibliographie, dort à l'heure où j'écris ces petites lignes :P).

Je remercie mes amis de classe. Lakhdari, Bounab, Guerboukha, Beloucif, Djeltiouï, Allal, Kerdache, Mellakh, Selmane, Mohammedi, Kohil, Ahmine, Abdedou, Oufaida, Filali, merci pour toute votre sympathie, vous êtes un peu ennuyeux mais beaucoup trop adorables.

Fadi

Remerciement

Nous remercions Dieu le Tout puissant de nous avoir donné patience, santé et volonté tout au long de nos études ;

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance ;

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier notre encadreur Pr F. HELLAL qui nous a encadrés tout au long de ce projet de fin d'études et qui nous a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il nous a prodigués ;

Nous remercions également Dr. A. DAIMELLAH pour nous avoir honoré en acceptant de présider le jury, Pr. K. ABADLI et Dr. H. SEDJAL d'avoir accepté de juger notre humble travail ;

Nous ne saurions oublier ici de remercier les enseignants du département de métallurgie à l'école nationale polytechnique pour nous avoir offert, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département ;

Nous voudrions exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui nous ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de notre démarche, pour tous les moments agréables partagés durant cette formation ainsi que pour la bonne ambiance de travail qui a régné pendant la période de préparation de nos PFE.

Table des matières

Liste des figures.....	8
Liste des tableaux	10
Introduction générale.....	14
PARTIE A Synthèse Bibliographique.....	16
Chapitre 1 Notions de base sur la corrosion.....	17
I. Introduction.....	18
II. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse	18
III. Thermodynamique électrochimique	20
III.1. Relation de Nernst.....	20
III.2. Diagrammes de Pourbaix (E-pH).....	22
III.2.a. Exemples de diagrammes E-pH	22
III.2.b. Influence de la concentration sur les diagrammes E-pH	23
IV. Cinétique électrochimique	24
IV.1. Equation de Butler-Volmer	24
IV.2. Droites de Tafel.....	26
IV.2.a. Processus réactionnel cathodique.....	26
IV.2.b. Processus réactionnel anodique.....	27
IV.3. Résistance de polarisation	28
IV.4. Passivation et polarisation des aciers	29
IV.5. Loi de Faraday	30
V. Différentes formes de corrosion	31
V.1. Corrosion généralisée ou uniforme	31
V.2. Corrosion par dissolution sélective	31
VI. Conclusion	32
Chapitre 2 Protection Cathodique.....	33
I. Introduction.....	34
II. Principe de la protection cathodique	34
II.1. Potentiel de protection	35
II.2. Densité de courant de protection	36
III. Protection cathodique par anodes sacrificielles.....	38
III.1. Principe	38
III.2. Choix des anodes sacrificielles	39
IV. Protection cathodique par courant imposé	39
IV.1. Principe	39
IV.1.a. Structures compactes.....	40
IV.1.b. Structures longilignes	41
IV.2. Constitution des systèmes de protection cathodique par soutirage de courant	41
IV.2.a. Générateur de courant.....	42
IV.2.b. Anodes déversoirs	42
V. Revêtements associés à la protection cathodique.....	45
V.1. Généralités.....	45
V.2. Effet de la protection cathodique sur les revêtements	46

VI.	Conclusion	46
Chapitre 3	Générateurs photovoltaïques	48
I.	Principe de fonctionnement d'un système photovoltaïque	49
II.	Modules photovoltaïques.....	49
II.1.	Définition	49
II.2.	Fonctionnement.....	49
III.	Technologies de cellules photovoltaïques.....	51
III.1.	Filière silicium	51
III.1.a.	Silicium mono-cristallin	52
III.1.b.	Silicium polycristallin	52
III.2.	Filières dites « couches minces »	52
III.2.a.	Silicium amorphe (a-Si).....	52
III.2.b.	Tellure de cadmium (Cd-Te).....	52
III.2.c.	Cuivre indium selenium (C-I-S).....	52
IV.	Caractéristiques des cellules photovoltaïques	53
IV.1.	Caractéristique courant - tension	53
IV.1.a.	Courant de court-circuit	54
IV.1.b.	Tension à circuit ouvert	54
IV.2.	Influence de l'éclairement.....	54
IV.3.	Influence de la température	55
IV.4.	Facteur de forme	56
IV.5.	Rendement de conversion	56
IV.6.	Association des cellules photovoltaïques	57
IV.6.a.	Association en série.....	57
IV.6.b.	Association en parallèle.....	57
V.	Stockage d'énergie	58
V.1.	Définition	58
V.2.	Caractéristiques techniques des batteries	59
V.3.	Batteries au plomb.....	59
V.3.a.	Equations des réactions électrochimiques lors de la charge et la décharge.....	60
V.3.b.	Types de batteries au plomb	60
V.4.	Cycles et durée de vie	61
VI.	Régulateurs de charge	62
VI.1.	Fonctions du régulateur	62
VI.1.a.	Protection contre les surcharges	62
VI.1.b.	Protection contre les décharges profondes	63
VI.2.	Technologies des régulateurs	63
	PARTIE B66 ETUDE EXPERIMENTALE	66
Chapitre 4	Techniques Expérimentales	67
I.	Introduction.....	68
II.	Matériaux et électrolytes	68
II.1.	Matériaux.....	68
II.1.a.	Acier au carbone	69
II.1.b.	Laiton.....	69
II.2.	Electrolytes	69
III.	Préparation métallographique	70

III.1.	Enrobage	70
III.2.	Polissage.....	71
III.3.	Attaque chimique.....	72
III.4.	Observation microscopique	73
III.5.	Microdureté	73
IV.	Suivi du potentiel d'abandon	75
V.	Essais électrochimiques de polarisation potentiostatique	76
V.1.	Montage potentiocinétique.....	77
V.1.a.	Cellule de corrosion.....	77
V.1.b.	Potentiostat.....	78
V.2.	Méthodes d'analyse électrochimique.....	79
V.2.a.	Polarisation d'électrode	79
VI.	Exploitation de la courbe de polarisation	79
VI.1.	Méthode de Tafel.....	80
VI.2.	Résistance de polarisation, relation de Stern et Geary.....	80
VII.	Caractérisation des panneaux Photovoltaïques	81
VII.1.	Caractéristique courant – tension, puissance – tension	82
VII.2.	Caractéristique courant – temps, tension – temps.....	83
VIII.	Caractérisation des batteries	84
VIII.1.	Profil de charge	85
VIII.2.	Profil de décharge	85
IX.	Protection cathodique.....	86
IX.1.	Potentiel seuil de protection.....	88
IX.2.	Courant de protection.....	89
X.	Conclusion	90
Chapitre 5	Résultats et discussions	92
I.	Caractérisation microstructurale.....	93
I.1.	Acier au carbone	93
I.2.	Système CuZn33.....	94
II.	Suivi du potentiel d'abandon	96
II.1.	Système acier au carbone/ H ₂ SO ₄	97
II.2.	Système CuZn33/ eau de mer	98
III.	Essais électrochimiques de polarisation.....	99
III.1.	Système acier au carbone/ H ₂ SO ₄	99
III.2.	Système CuZn33/ eau de mer	104
IV.	Caractérisation des modules photovoltaïques	107
IV.1.	Caractéristique courant-tension	107
IV.2.	Caractéristique courant-temps	110
V.	Caractérisation des batteries.....	112
V.1.	Profil de charge	112
V.2.	Profil de décharge	113
I.	Application de la protection cathodique	114
I.1.	Système acier au carbone/ solution acide H ₂ SO ₄	114
I.2.	Système laiton CuZn33 / eau de mer	118
	Conclusion générale.....	125
	BIBLIOGRAPHIE.....	125
	Annexes.....	132

Liste des figures

Figure I-1 Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène à 25°C .	21
Figure I-2 Diagramme de Pourbaix modifié et simplifié du fer	24
Figure I-3 Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox ^{z+} (Contrôlée par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique .	26
Figure I-4 Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre .	28
Figure I-5 Courbe de polarisation linéaire en fonction de la résistance de polarisation	29
Figure I-6 Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable	30
Figure II-1 Densité de courant et potentiel de la protection cathodique	37
Figure II-2 Protection cathodique d'un métal par couplage galvanique	39
Figure II-3 Protection cathodique d'un métal par courant imposé	40
Figure II-4 Déversoir anodique posé verticalement	44
Figure II-5 Déversoir anodique posé horizontalement.	44
Figure III-1 Représentation schématique d'une cellule photovoltaïque	50
Figure III-2 Représentation graphique du spectre théorique du rayonnement solaire sur, sous l'atmosphère	51
Figure III-3 Graphique représentant l'évolution de la recherche sur le rendement de différentes technologies de matériaux photovoltaïques, Rendement de 41.6% pour une cellule photovoltaïque multijonction du NREL	53
Figure III-4 Caractéristique et schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle	53
Figure III-5 Influence de l'éclairement sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque	55
Figure III-6 Influence de la température sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque	55
Figure III-7 Caractéristique résultante d'un groupement en série de n_s cellules identiques	57
Figure III-8 Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de n_p cellules identiques	58
Figure III-9 Réaction électrochimique au sein d'une batterie au plomb	60
Figure III-10 Durée de vie d'une batterie en fonction de la profondeur de décharge	61
Figure III-11 Evolution de la tension lors de la charge	62
Figure III-12 Evolution de la tension lors de la décharge	63
Figure III-13 Schéma du régulateur shunt .	64
Figure III-14 Schéma électrique du régulateur « série »	64
Figure IV-1 Enrobeuse modèle metkon METAPRESS-A.	71
Figure IV-2 Polisseuse utilisée.	72
Figure IV-3 microscope optique de type OPTIKA M-789 avec acquisition d'image sur ordinateur.	73
Figure IV-4 Microduromètre de modèle Mitutoyo.	74

Figure IV-5 Exécution et mesure de la microdureté Vickers .	74
Figure IV-6 Variation des potentiels d'abandon en fonction du temps	76
Figure IV-7 Montage potentiocinétique.	77
Figure IV-8 Montage de la cellule électrochimique.	78
Figure IV-9 Potentiostat modèle EG&G.	78
Figure IV-10 Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique	79
Figure IV-11 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	80
Figure IV-12 Panneau photovoltaïque, modèle SUNTECH STP050D-12/MEA.	81
Figure IV-13 Courbes caractéristique u panneau solaire.	82
Figure IV-14 Dispositif expérimental pour tracer les courbes caractéristiques du panneau solaire.	83
Figure IV-15 Dispositif expérimental pour tracer le profil de l'intensité et la tension du panneau solaire en fonction du temps	83
Figure IV-16 Batterie modèle Sunlight SPA 12 1.3.	84
Figure IV-17 Régulateur modèle « Steca » 10.10F.	84
Figure IV-18 Dispositif utilisé pour obtenir le profil charge	85
Figure IV-19 Dispositif utilisé pour obtenir le profil de décharge	86
Figure IV-20 De la protection cathodique par courant imposé.	86
Figure IV-21 Dispositif de la protection cathodique par courant imposé	87
Figure IV-22 La méthode suivie pour déterminer le potentiel seuil de la protection cathodique.	88
Figure IV-23 Circuit simplifié équivalent a la protection cathodique par courant imposé	89
Figure V-1 Microstructure de l'acier au carbone après attaque chimique au réactif de Nital.	93
Figure V-2 Photographie après l'essai de micro-indentation effectué sur 'acier au carbone.	94
Figure V-3 Microstructure du CuZn33 après attaque chimique	95
Figure V-4 Photographie après l'essai de micro-indentation effectué sur CuZn33.	96
Figure V-5 Evolution du potentiel d'abandon de l'acier au carbone dans la solution H ₂ SO ₄ 1.5N, aérée et agitée, à température ambiante.	97
Figure V-6 Evolution du potentiel d'abandon du CuZn33 dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante	98
Figure V-7 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier au carbone dans la solution H ₂ SO ₄ 1.5N, aérée et agitée, à température ambiante	100
Figure V-8 L'état de surface attaquée de l'acier au carbone après polarisation potentiostatique dans la solution acide d'H ₂ SO ₄ 1.5N de pH égal à -0.17.	102
Figure V-9 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier au carbone polarisation dans la solution H ₂ SO ₄ 1.5N, aérée et agitée, à température ambiante	103
Figure V-10 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique du CuZn33 dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante	104

Figure V-11 Observation au microscope optique de l'état de surface de l'alliage CuZn33 après essai de polarisation dans l'eau de mer, milieu aéré et agitée à température ambiante.....	106
Figure V-12 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique du CuZn33 polarisation dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.....	107
Figure V-13 Caractéristique courant-tension du panneau solaire sous différents éclairagements.....	108
Figure V-14 Caractéristique puissance-tension du panneau solaire sous différents éclairagements.....	109
Figure V-15 Profil de l'intensité du panneau solaire en fonction du temps de la journée.....	111
Figure V-16 Profil de charge de la batterie.....	112
Figure V-17 Variation de la tension et de l'intensité aux bornes de la batterie lors de la décharge.....	113
Figure V-18 Détermination du potentiel et le courant de protection pour l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1.5N.....	115
Figure V-19 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection totale de l'acier au carbone dans la solution H ₂ SO ₄ 1.5N.....	116
Figure V-20 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection partielle de l'acier au carbone dans la solution H ₂ SO ₄ 1.5N.....	117
Figure V-21 Détermination du potentiel et le courant de protection pour CuZn33 dans l'eau de mer.....	119
Figure V-22 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection totale du CuZn33 dans l'eau de mer.....	120
Figure V-23 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection partielle du CuZn33 dans l'eau de mer.....	121

Liste des tableaux

Tableau II-1	<i>Les domaines de potentiel de différents métaux dans différents milieux</i>	36
Tableau II-2	<i>Dimensionnement des densités de courant en pratique</i>	37
Tableau II-3	<i>Propriétés et milieu d'utilisation des déversoirs</i>	43
Tableau III-1	<i>Tableau comparatif des différentes batteries au plomb</i>	61
Tableau IV-1	<i>Composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone</i>	69
Tableau IV-2	<i>Composition chimique en pourcentage massique du laiton. CuZn33</i>	69
Tableau IV-3	<i>composition de l'eau de mer étudiée</i>	70
Tableau IV-4	<i>caractéristique des milieux d'étude</i>	70
Tableau IV-5	<i>Réactifs chimiques des différents matériaux</i>	73
Tableau IV-6	<i>Caractéristiques du panneau solaire</i>	81
Tableau IV-7	<i>Conditions normalisées (STC)</i>	82
Tableau IV-8	<i>Caractéristiques des batteries</i>	84
Tableau V-1	<i>Résultats des essais potentiostatiques de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 1.5N</i>	103
Tableau V-2	<i>Mécanisme de corrosion du CuZn 33</i>	105
Tableau V-3	<i>Résultats des essais potentiostatiques du CuZn33 dans l'eau de mer</i>	107
Tableau V-4	<i>Résultats obtenus après exploitation des courbes caractéristiques du panneau solaire</i>	110
Tableau V-5	<i>Les intensités de court-circuit fournies par le panneau pour différentes heures de la journée</i>	111
Tableau V-6	<i>Les paramètres de la protection cathodique par courant imposé</i>	116
Tableau V-7	<i>Les paramètres de la protection cathodique par courant imposé</i>	119

Introduction Générale

La corrosion est définie comme étant la dégradation des matériaux métalliques par des réactions chimiques ou électrochimiques. Des processus analogiques peuvent se manifester pour les autres classes de matériaux (composites, céramiques et plastiques). Ce phénomène naturel complexe a toujours été un problème industriel majeur.

Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques accumulés au cours de ces dernières décennies, la corrosion cause toujours un grand nombre de dommages et touche de nombreux domaines.

D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion, 3 à 4% du PIB des pays industrialisés. On estime, par exemple, que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde.

Ce mal industriel peut revêtir des formes variées allant d'une simple corrosion uniforme à des aspects plus complexes, rencontrés dans les environnements industriels sévères. Selon les secteurs concernés, les remèdes varient, leur choix étant toujours le résultat d'un compromis tout à la fois technique, économique et souvent maintenant écologique.

En effet, l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, constituent pour l'industrie une charge financière très élevée.

Les moyens d'anticorrosion d'ordre électrochimique se sont imposés au fil des années comme étant les moyens les plus efficaces. Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous nous intéressons à l'étude de la protection cathodique par courant imposé. Encore, faut-il disposer d'une source de courant continu fiable.

De par sa situation géographique, l'Algérie dispose d'un des gisements solaires les plus élevés au monde. Selon les estimations du ministère national de l'énergie, la durée d'ensoleillement sur la quasi-totalité du territoire national dépasse les 2000 heures annuellement et peut atteindre les 3900 heures (hauts plateaux et Sahara). L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1m^2 est de l'ordre de 5 KWh sur la majeure partie du territoire national, soit près de 1700 kWh/m²/an au Nord et 2263 kWh/m²/an au Sud du pays.

Avec les enjeux écologiques qui prennent de l'importance de jour en jour, et en considérant l'essor que connaissent les énergies renouvelables palliatives aux énergies classiquement adoptées, nous avons choisi de faire l'étude de la protection cathodique par courant imposé prenant comme appoint l'énergie solaire, vu la disponibilité de cette richesse au niveau national. L'étude comporte deux systèmes (matériau/milieu) intéressants en pratique, à savoir un acier au carbone dans une solution d'acide sulfurique et un laiton monophasé dans de l'eau saline prélevée dans la région de Tipaza.

Le présent mémoire se décompose en deux principales parties. La première partie est une synthèse bibliographique qui se divise en trois chapitres traitant des notions théoriques de bases relatives à la corrosion, de la protection cathodique et des générateurs photovoltaïques. La deuxième partie est expérimentale et comporte un premier chapitre traitant des matériaux et électrolytes étudiés, ainsi que des procédures expérimentales suivies durant les différentes manipulations. Le deuxième chapitre de la deuxième partie présente les différents résultats que nous avons obtenus ainsi que leurs interprétations et discussions.

PARTIE A

Synthèse

Bibliographique

Chapitre 1

**Notions de base sur la
corrosion**

I. Introduction

La corrosion est généralement définie comme étant l'altération d'un matériau au travers d'interactions avec l'environnement. Cette définition englobe les différentes classes de matériaux (plastiques, céramiques et métaux).

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à la corrosion des métaux qui est un phénomène naturel qui peut s'expliquer par un principe de thermodynamique qui stipule qu'un matériau cherche toujours à se situer dans l'état énergétique le plus bas possible. En effet, la majorité des métaux se rencontre naturellement dans des minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates, de carbures ou de chlorures : c'est leur état le plus thermodynamiquement stable. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel (par le biais de réactions chimiques avec les espèces environnantes) qui est leur forme la plus stable du point de vue thermodynamique. La corrosion désigne justement le processus par lequel les métaux se convertissent en oxydes (ou autres composés chimiques) ayant un niveau énergétique plus bas.

Il existe deux grands types de corrosion :

- La corrosion sèche : c'est le phénomène d'oxydoréduction avec transfert d'électrons qui survient lorsqu'un métal est attaqué par un gaz.
- La corrosion aqueuse : c'est le cas le plus rencontré et est de nature électrochimique.

Nous nous bornerons à étudier le deuxième phénomène vu que c'est ce qui nous intéresse. Après une description globale des différents types de la corrosion aqueuse, nous nous intéresserons aux mécanismes sous-jacents [1].

II. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse

La corrosion de la plupart des matériaux, aux températures proches de l'ambiante, prend place dans des environnements aqueux (c'est-à-dire contenant de l'eau) et est de nature électrochimique. L'environnement aqueux est aussi appelé « électrolyte » et, dans le cas de la corrosion d'un pipeline souterrain par exemple, est le sol humide [2].

Le processus de la corrosion implique l'arrachement d'électrons (oxydation) au métal [réaction (I.1)] et leur consommation dans une deuxième réaction de réduction, comme celle du dioxyde ou de l'eau [réactions (I.2) et (I.4)]. La corrosion aqueuse est donc le résultat de deux réactions électrochimiques simultanées :

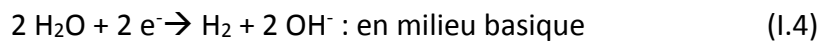
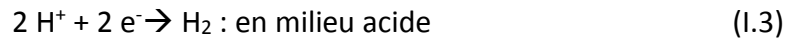
- Réaction anodique : passage du métal en solution, ou oxydation, dans le cas du fer :



- Réaction cathodique : plusieurs réactions sont possibles :
 - Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau :

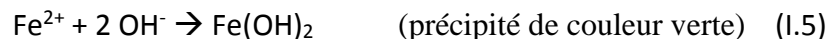


- Réduction de protons ou de l'eau avec dégagement de l'hydrogène :



La réaction d'oxydation est communément appelée réaction anodique, alors que la réaction de réduction est appelée réaction cathodique. C'est à l'anode que se fait l'altération du métal, mais il faut qu'il y ait une cathode (système réceptif d'électrons) où se consommeront les électrons cédés lors de l'oxydation afin de préserver la neutralité des charges. Les deux réactions sont indispensables à la manifestation de la corrosion : s'il n'y a pas de réaction cathodique, il y aurait un excès de charge négative entre le métal et l'électrolyte ce qui causera l'arrêt de la corrosion [3].

Lorsque les concentrations en ions ferreux [réaction (I.1)] et en hydroxyde [réaction (I.2)] le permettent, les produits des deux demi-réactions réagissent entre eux pour former un hydroxyde ferreux insoluble :



Plus tard, sous l'action de l'oxygène dissout, ce composé peut s'oxyder :

- Pour former un composé mixte Fe II/ Fe III : Fe_3O_4 (magnétite)
- Ou pour évoluer en espèce Fe III : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hydroxyde ferrique de couleur brun foncé), Fe_2O_3 (oxyde ferrique ou ferrite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) ou $\gamma\text{-FeOOH}$ (lépidocrocite de couleur rouge-brun)

C'est justement cette succession de réactions chimiques, qui se passent toujours pour satisfaire l'équilibre thermodynamique des métaux, qui fait qu'on trouve l'aluminium dans la bauxite par exemple.

L'étude de la corrosion est fondamentalement divisée en deux parties : la thermodynamique et la cinétique. La première sert à savoir si un processus de corrosion spécifique (sous des conditions définies) pourrait avoir lieu, alors que la deuxième sert à prévoir avec quelle vitesse le processus se ferait.

Dans ce qui suit, nous allons détailler ces deux aspects nécessaires à la maîtrise de toute étude de la corrosion.

III. Thermodynamique électrochimique

III.1. Relation de Nernst

Lorsqu'on plonge un métal M dans une solution conductrice telle que l'eau, les ions métalliques auront tendance à passer en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique qui peut être schématisé par la réaction :



Où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

Puisqu'il y a un échange d'électrons, l'énergie électrique nécessaire à la réaction peut se formuler comme suit :

$$W_E = - n F E \quad (1.7)$$

Où n est la valence du métal ou le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction, F est le nombre de Faraday (égal à $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) et E aussi appelé potentiel réversible de la réaction d'électrode, représente la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{n+} . D'autre part, en appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre de la réaction, on a :

$$\Delta G_{r,c} = \Delta G_{r,c}^0 + R T \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (1.8)$$

Où :

- $\Delta G_{r,c}$ est la variation d'enthalpie libre chimique produite par la réaction de dissolution ;
- $\Delta G_{r,c}^0$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction à la température considérée ;
- $[M]$ est l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) ;
- $[M^{n+}]$ la concentration en ions métalliques dans la solution ;
- R est la constante universelle des gaz parfaits (égal à $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ;
- T est la température exprimée en Kelvin.

Comme pour le cas d'une réaction chimique, l'enthalpie libre de la réaction électrochimique (qui est égale à la somme de l'enthalpie libre de la réaction chimique et de l'énergie électrique) est nulle. L'égalité des relations donne alors :

$$n F E = \Delta G_{r,c}^0 + R T \ln [M^{n+}] \quad (1.9)$$

Soit :

$$E = \frac{\Delta G_{r,c}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (I.10)$$

Et en posant :

$$E^0 = \frac{\Delta G_{r,c}^0}{nF} \quad (I.11)$$

On obtient la relation suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (I.12)$$

La relation (I.12) fut formulée pour la première fois par le chimiste allemand W. Nernst, en 1889. Elle exprime la tension d'équilibre d'une électrode en fonction du potentiel standard E^0 du couple redox mis en jeu et des activités des espèces chimiques concernées [4,5,6].

Les valeurs d' E^0 (potentiel standard de l'électrode de métal M) sont déterminées expérimentalement à partir d'une électrode de référence telle que l'électrode standard à l'hydrogène (c'est l'électrode de référence absolue mais elle est difficile à réaliser, c'est pour cela qu'on a souvent recours à d'autres électrodes de référence comme l'électrode au calomel saturé par exemple). C'est ainsi qu'on obtient l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur aptitude à passer en solution (figure I-1).

	Réaction	E_0 à 25° C (Volts)
↑ Noble	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498
	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1.200
	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0.987
	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799
	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0.788
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.337
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.136
	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250
	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.403
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0.744	
Vil ↓	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.363
	$Na^+ + e^- = Na$	-2.714
	$K^+ + e^- = K$	-2.925

Figure 1-1 Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène à 25°C [5].

Cette classification permet de mettre en relief les métaux dits « nobles » tels que l'or, le platine, l'argent ou le cuivre, qui ne seront pas attaqués par l'eau car ils s'oxydent

moins facilement que l'hydrogène. On y remarque aussi la présence d'éléments beaucoup moins nobles tels que l'étain, le plomb ou le fer, ils sont dits « vils » et ils présentent une grande aptitude à la corrosion aqueuse.

Il est pertinent de mentionner qu'en pratique, de nombreuses réactions d'électrodes, et notamment celles produisant des oxydes en milieu aqueux, font intervenir les ions H^+ : la stabilité d'un métal dans un électrolyte dépend alors de deux facteurs essentiels :

- Le pH, lié directement à la concentration des ions H^+ dans la solution (il traduit directement l'effet de l'électrolyte dans la corrosion) ;
- Le potentiel électrique de la pièce métallique par rapport à la solution (il correspond à l'aptitude du matériau à se corroder)

C'est donc pour cela qu'il est primordial de considérer ces deux paramètres pour une meilleure visibilité et compréhension de tout problème de corrosion. Dans ce qui suit, nous nous pencherons sur les diagrammes potentiel-pH [7,8].

III.2. Diagrammes de Pourbaix (E-pH)

Un diagramme E-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques.

En 1938, Mr. Pourbaix, proposa et développa ces diagrammes qui font apparaître les domaines de stabilité (c'est-à-dire la prédominance pour les solutés ou l'existence pour les phases condensées pures) des différentes formes (ions, précipité, métal) d'un élément ; La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet donc, par une méthode graphique simple, de prévoir les réactions mises en jeu ainsi que leurs sens de développement pour des concentrations initiales fixées des différents produits.

Les diagrammes de Pourbaix découlent essentiellement de l'équation de Nernst ; on y représente, pour les différents couples redox mis en jeu, les variations du potentiel redox E en fonction du pH [9,10].

Pour une meilleure lisibilité, il est intéressant de superposer le diagramme E-pH de l'eau à celui du métal. De cette manière la prévision du comportement du métal étudié en milieux aqueux devient claire et facile.

III.2.a. Exemples de diagrammes E-pH

Nous prendrons comme exemple les diagrammes de Pourbaix des métaux étudiés dans ce travail. Ainsi, l'annexe I illustre les diagrammes E-pH du fer, le cuivre.

III.2.b. Influence de la concentration sur les diagrammes E-pH

Dans le cas du fer par exemple, les droites représentées en bleu sur la figure I-2 (frontières des couples Fe^{3+}/Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$) restent in affectées si on change la concentration C_{tot} .

Si on diminue la concentration totale préalablement convenue on remarquera :

- Une augmentation des pH de formation des précipités $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- Un abaissement de l'ordonnée à l'origine de la frontière entre Fe^{2+} et Fe ;
- Une augmentation de l'ordonnée à l'origine de la frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe^{3+} ;

En réalité, la corrosion est un phénomène qui s'effectue très lentement et les concentrations des ions produits restent très faibles. Ainsi, on ne considère plus les hydroxydes mais les oxydes qui sont thermodynamiquement plus stables mais qui se forment moins rapidement ; dans le cas du fer, les oxydes stables à l'ambiante sont l'oxyde ferrique Fe_2O_3 et l'oxyde magnétique Fe_3O_4 (FeO n'existe qu'au-delà de 570°C) [11].

Donc, en prenant $C_{\text{tot}} = 10^{-6}$ mol/l (qui est un choix appliqué usuellement dans la corrosion humide), et en remplaçant les hydroxydes par les oxydes, on obtient un nouveau diagramme notablement modifié mais aussi plus représentatif de la réalité (figure I-2). On y distingue trois domaines :

- **Immunité** : zone de stabilité thermodynamique (prédominance) du métal ;
- **Corrosion** : zone où le métal est attaqué avec formation d'ions. On distingue la corrosion en milieu acide ou en milieu basique.
- **Passivation** : zone où le métal est protégé par la formation d'oxydes (ou d'hydroxydes) à sa surface¹.

¹ Ces différentes zones proviennent d'un raisonnement purement thermodynamique ne prenant pas en compte l'aspect cinétique et cristallographique. En fait, la passivation du fer n'est pas efficace vu que la couche d'oxyde ferrique n'est pas totalement imperméable.

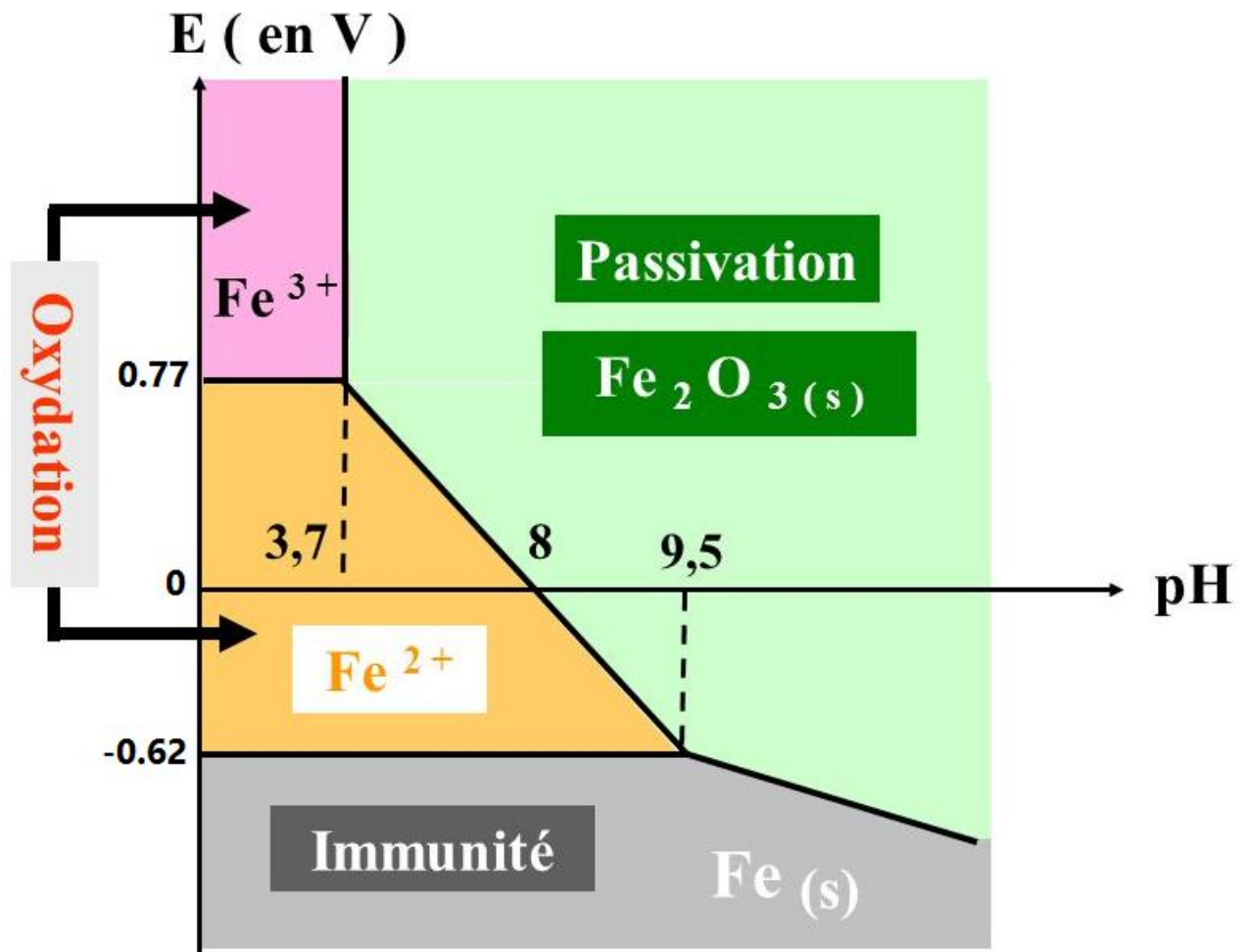


Figure 1-2 Diagramme de Pourbaix modifié et simplifié du fer [10].

IV. Cinétique électrochimique

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction avec deux processus cinétiques complémentaires : le transfert de charge et le transfert de matière.

Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne.

Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante). Les étapes plus rapides ont lieu à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale propre [12].

IV.1. Equation de Butler-Volmer

La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode. Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre.

La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant i et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/ solution [13,14].

On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus.

La vitesse d'une réaction dépend du transfert de charge, du transfert de matière (diffusion) et du transport de matière (convection).

En supposant qu'il n'y a pas d'agitation de l'électrode (pas de convection), la vitesse de la réaction électrochimique du système métal/électrolyte dépendra de la cinétique du transfert d'électrons et de la cinétique du transfert de masse qui contrôle les concentrations interfaciales [15].

Soit la réaction : $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + nF.e^-$

$$i_{\text{globale}} = \vec{i}_a + \vec{i}_c \quad i_{\text{globale}} = i_a - i_c \quad (\text{I.12})$$

$$i = i_a - i_c = nFK_{\text{red}}C_{\text{red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT}E\right) - nFK_{\text{ox}}C_{\text{ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E\right) \quad (\text{I.13})$$

i : Courant global de la réaction ;

i_a : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode ;

i_c : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode ;

α : Facteur de symétrie ;

n : nombre d'électrons échangés ;

F : Constante de Faraday ;

$K_{\text{Red}}, K_{\text{Ox}}$: Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode ;

Hors équilibre, il existe une différence entre le potentiel E (lorsqu'un courant circule) et le potentiel de repos E^0 appelée surtension η [16].

A l'équilibre, $E = E_{\text{rev}}$ et le courant global est nul. $|i_a| = |i_c| = |i_0|$. I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec $\eta = E - E_{\text{rev}}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} , on a :

$$i_{\text{globale}} = i_0 \left(\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \right) \quad (\text{I.14})$$

IV.2. Droites de Tafel

Les droites de Tafel sont tirées du tracé de la courbe de polarisation à l'échelle semi-logarithmique. Pour ce faire, on démarre des courbes de polarisation potentiostatiques. L'annexe II illustre des courbes de polarisation de systèmes proches des systèmes étudiés dans ce travail.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure I.3 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de *Butler-Volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel [16,14].

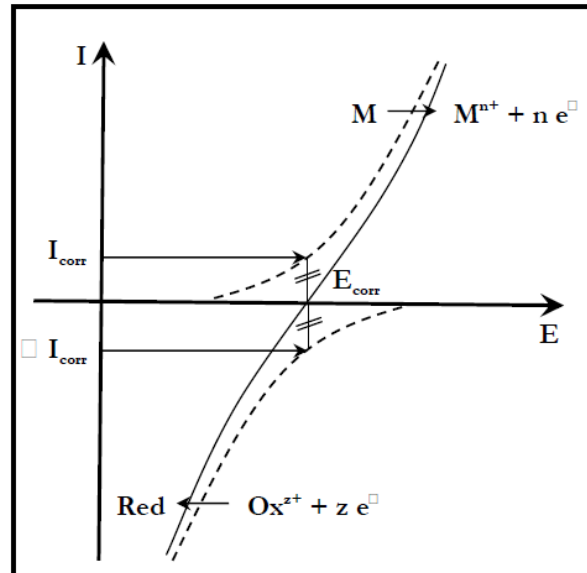


Figure 1-3 Courbe Intensité-potential relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox^{z+} (Contrôlée par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique [14].

IV.2.a. Processus réactionnel cathodique

$$i = i_c = i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{I.15})$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_c) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_0) \quad (\text{I.16})$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique. On peut aussi l'écrire autrement :

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{Ln}\left(\frac{i_c}{i_0}\right) = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad \text{Avec} \quad \beta_c = \frac{-2.303 RT}{(1-\alpha)nF} > 0$$

$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad (\text{I.17})$$

IV.2.b. Processus réactionnel anodique

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{I.19})$$

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln}(i_a) + \frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln}(i_0) \quad (\text{I.20})$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique. On peut aussi l'écrire autrement :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln}\left(\frac{i_a}{i_0}\right) = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad \text{Avec} \quad \beta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} < 0$$

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (\text{I.21})$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern-Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes:

$$i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303 R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{I.22})$$

Les coefficients β_a et β_c sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme $i(E)$ semi-logarithmique, respectivement positive et négative. Ils sont exprimés en V/décade. R_p est la résistance de polarisation. Il nous est donc théoriquement possible, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné [17].

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log(i_a) = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log(i_0) \quad (\text{I.23})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log(i_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log(i_0) \quad (\text{I.24})$$

Les relations (I.23) et (I.24) sont les droites de Tafel qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.13). Et leur intersection correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions nulles ce qui permet en effet, une détermination graphique (le diagramme obtenu est schématisé dans la figure I.4) de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre ainsi que les coefficients β_a et β_c [16,17,18].

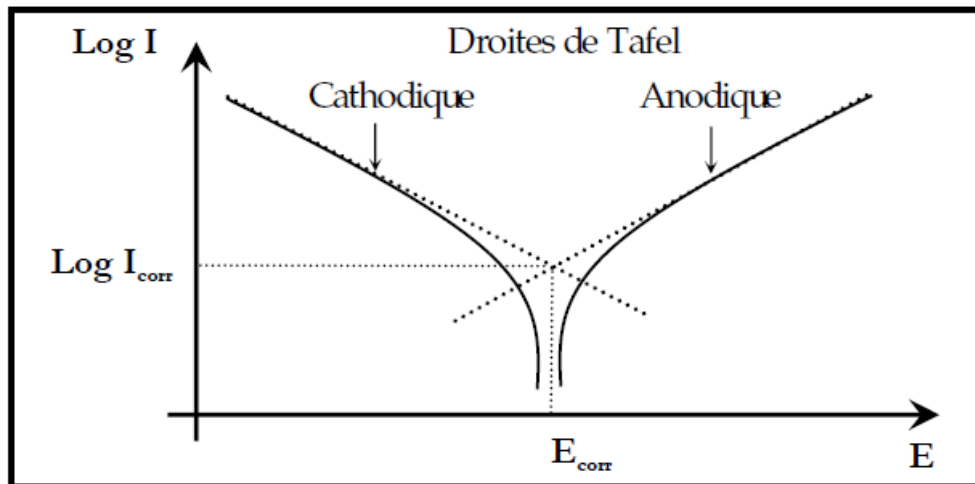


Figure 1-4 Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre [14].

IV.3. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est le rapport entre le potentiel appliqué et la réponse en courant qui en résulte.

Au voisinage du potentiel de corrosion, la courbe du courant en fonction de la tension $i = f(E)$ est approchée par sa tangente. La résistance de polarisation R_p est définie comme la pente de cette tangente obtenue à $i=0$, (figure I-5).

Dans le cas d'une surtension relativement faible, il est admissible de remplacer les relations exponentielles, dans la relation de Butler–Volmer (I.13), par leur développement limité au premier ordre ($e^x = 1+x$ et $e^{-x}=1-x$).

On obtient alors la valeur du courant en fonction de la différence de potentiel [17].

$$i = i_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right] \quad (\text{I.25})$$

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{I.26})$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par :

$$R_p = \frac{RT}{i_0 nF} \quad (\text{I.27})$$

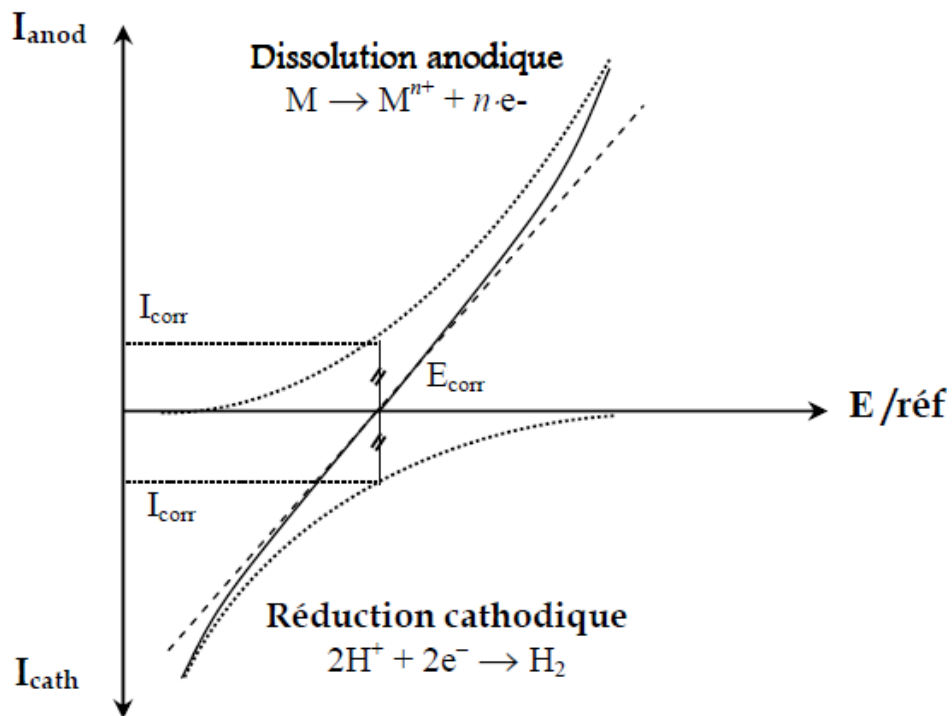


Figure 1-5 Courbe de polarisation linéaire en fonction de la résistance de polarisation [17].

IV.4. Passivation et polarisation des aciers

La passivité est l'état d'un métal qui étant anode, donc théoriquement actif vis-à-vis d'un milieu, devient passif et se comporte dans ce milieu comme un métal plus noble. Cet état passif est dû à la formation, sur la surface du métal, d'une pellicule qui diminue considérablement l'intensité du courant de corrosion. Pour que cette pellicule puisse isoler efficacement le métal, il faut qu'elle soit insoluble et non fragile [19].

La figure I.6 rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

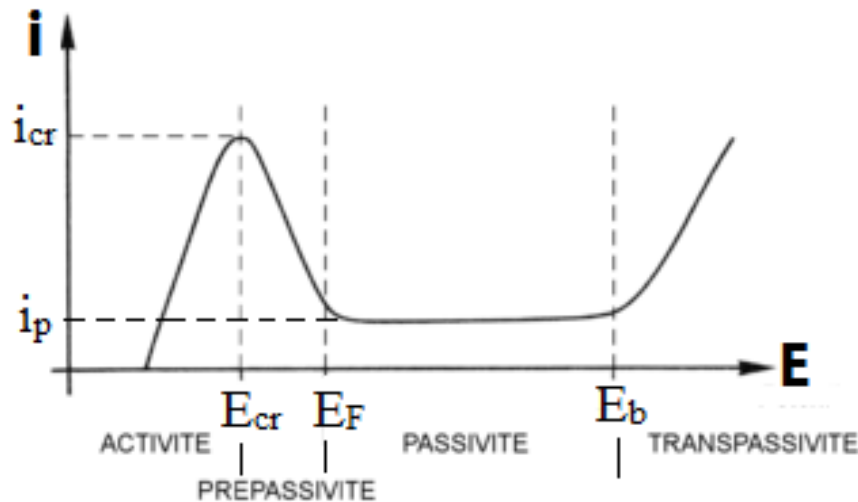


Figure 1-6 Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [17]

- i_p : intensité passive ;
- E_F : tension de Flade ;
- E_{cr} : tension critique ;
- i_{cr} : intensité critique ;
- E_b : tension de rupture du film.

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- Domaine actif : le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion M^{n+} , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_F). Pour $E=E_f$, la valeur maximale i_{cr} (courant de passivation) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à i_p (courant passif) [20].
- Domaine passif : où $E > E_f$: le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I_p dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel;
- Domaine transpassif : la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certains cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation [19,20].

IV.5. Loi de Faraday

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passé en solution [12].

La loi de Faraday permet la détermination de cette perte de masse m (g):

$$m = \frac{M_{i_{corr}} t}{nF} \quad (I.28)$$

M : masse atomique du métal (g) ;
 i_{corr} : intensité du courant de corrosion (Ampère) ;
t : temps (s) ;
n : le nombre d'électrons de valence ;
F : la constante de Faraday égale à 96500C/mole.

Cette relation montre que pour un métal donné, la perte de masse est proportionnelle au courant de corrosion. Dans la pratique, la résistance d'un métal en service dans un électrolyte, se caractérise par la cinétique de corrosion exprimée en mm/an.

V. Différentes formes de corrosion

Nous allons aborder les différentes formes sous lesquelles peut se manifester la corrosion, c'est-à-dire les différents mécanismes à partir desquels se fait la corrosion ; ces manifestations peuvent être divisées en deux groupes : généralisée ou localisée.

V.1. Corrosion généralisée ou uniforme

C'est la forme de corrosion la plus simple et la plus fréquente dans la pratique. La corrosion généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal, entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un ternissement (changement de coloration).

Ce phénomène survient dans le cas d'un environnement homogène, et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène.

Cette forme de corrosion peut se montrer bénéfique dans le cas des alliages passivables, car les produits de corrosion précipitent à la surface du matériau, créant ainsi une couche passive protectrice.

V.2. Corrosion par dissolution sélective

La dissolution sélective est un processus corrosif durant lequel un constituant d'un alliage est préférentiellement attaqué laissant derrière une structure résiduelle altérée. Les zones affectées deviennent donc poreuses et perdent leurs propriétés mécaniques ; la rupture devient soudaine et imprévisible parce que la corrosion est visiblement superficielle (il n'y a pas de changements dimensionnels).

Les mécanismes de la dissolution sélective, bien que longuement étudiés, restent difficiles à cerner. Il existe deux hypothèses prépondérantes : la première avance que le zinc contenu en solution solide passe en solution laissant ainsi une couche poreuse riche en cuivre ; la deuxième hypothèse dit qu'avec le zinc, le cuivre se dissout également mais se précipite sur la surface du laiton sous la forme d'une couche poreuse.

La dézincification est la dissolution sélective qui survient dans le cas des laitons ayant une teneur en zinc supérieure à 15% : l'élimination sélective du zinc crée une couche relativement poreuse de cuivre et d'oxyde de cuivre (des analyses de zones dézincifiées indiquent une teneur de 90 à 95% en Cu, le reste étant des oxydes de cuivre), une corrosion de nature similaire continue de se faire sous la couche primaire corrodée ce qui permet à l'électrolyte agressif d'accéder à des zones internes causant une altération encore plus importante du matériau [21,22,23].

"autocatalytique" s'accélère rapidement, même s'il lui a fallu plusieurs jours ou plusieurs semaines pour s'établir et se développer [24].

Le cuivre est aussi très sensible à la corrosion caverneuse. Ce type de corrosion se développe souvent sous des dépôts à la surface de tubes d'échangeur en milieu aqueux. Le film d'oxyde Cu_2O superficiel responsable de la bonne tenue du cuivre dans l'eau est détruit sous le dépôt et ne le protège plus [25,26].

VI. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé quelques notions théoriques basiques s'agissant de la corrosion aqueuse. Nous avons donc parlé de ses différentes formes couramment rencontrées, mais aussi des deux approches permettant son étude, en l'occurrence l'approche thermodynamique et l'approche cinétique.

Il est à souligner que, sauf pour quelques cas particuliers où la l'altération des matériaux est voulue (obsolescence programmée, déchets industriels ou militaires, facilitation de la dégradabilité des produits...), la corrosion est nuisible et synonyme de perte. Ainsi, dans le domaine industriel, c'est un problème d'importance capitale. En effet, ses répercussions sont graves : on estime que chaque seconde, sur l'échelle mondiale, ce sont quelques cinq tonnes d'acier qui se corrodent et se transforment en oxydes.

Le coût du phénomène de la corrosion revient très cher aux industriels et est estimé à 2% du produit brut mondial [27].

Ceci nécessite certainement de recourir à des moyens de lutte et de prévention contre ce phénomène. Ces moyens sont nombreux, nous allons en parler brièvement au cours du prochain chapitre pour nous concentrer sur ce qui intéresse ce travail : la protection cathodique.

Chapitre 2

Protection Cathodique

I. Introduction

Les moyens de lutte et prévention contre la corrosion sont d'importance capitale, vu qu'ils empêchent des pertes considérables. Ils se développent constamment au fil des années et infiltrent tous les domaines de l'industrie, ceci revient au caractère naturel et universel du phénomène de la corrosion.

Toute structure est faite de matériaux, et tout matériau, ou presque, se corrode ; donc, l'implémentation de moyens dits d'anticorrosion est primordiale. Ces moyens sont divers et sont principalement divisés en :

_ Des techniques conventionnelles : ils consistent en la modification de la microstructure du matériau (bien qu'un changement de la forme des pièces est parfois suffisant), de la composition du milieu corrosif (notamment par ajout d'inhibiteurs) ou de l'interface matériau/solution (c'est-à-dire l'installation de barrières physiques, comme les différents revêtements) ;

_ Des techniques non-conventionnelles : ce sont les techniques les plus efficaces. Elles consistent en une modification du comportement électrochimique du matériau, et se divisent en deux volets. Le premier est celui des protections anodiques où l'on emmène le matériau à un état passif ; le deuxième est celui des protections cathodiques, cette fois, le matériau est à l'état d'immunité.

Dans ce qui suit, nous détaillerons la protection cathodique par courant imposé vu que c'est ce qui rentre dans le cadre de ce travail.

II. Principe de la protection cathodique

A partir des constatations établies ci-dessus, on peut imaginer la possibilité de créer la circulation d'un courant électrique entre un métal et la solution qui l'entoure, circulation telle que le sens du courant passe de la solution vers le métal, et de favoriser ainsi la réaction cathodique au niveau de ce métal que l'on veut protéger contre la corrosion, en reportant la réaction d'oxydation sur une autre structure, dont on accepte à priori la dégradation. C'est le principe de la protection cathodique.

Plus explicitement, la protection cathodique consiste en l'abaissement du potentiel de la structure à protéger, à un niveau suffisamment bas, pour que la corrosion soit éliminée [28,29].

II.1. Potentiel de protection

Si le principe est simple, l'application est plus difficile. C'est pourquoi les praticiens ont adopté plusieurs critères de protection cathodique souvent basés sur l'expérience. Le critère le plus utilisé est celui de « Pourbaix » qui a permis de déterminer le seuil d'un métal plongé dans une solution en équilibre avec ces ions. Ce seuil est déterminé à l'aide de diagrammes théoriques dont la construction est basée sur les équilibres chimiques et électrochimiques tels que montrés dans le chapitre 1.

Le (NBS) « National Bureau Standard » aux Etats-Unis a fait de nombreux essais de laboratoire dans des sols naturels très divers, et a admis pour l'acier dans le sol, la valeur seuil d'immunité de (-850 mV) par rapport à l'électrode de référence (Cu/CuSO₄). Ce chiffre est retenu dans le document standard de (NACE) (National Association Corrosion Engineering's) [30,31].

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion ne peut pour des raisons thermodynamiques dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable. On peut donc protéger un métal en lui imposant un potentiel tel que [32] :

$$E \leq E_{prot} \quad (\text{II.1})$$

On définit le potentiel de protection E_{prot} par l'équation de Nernst suivante:

$$E_{prot} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(10^{-6}) \quad (\text{II.2})$$

Cette relation est prise pour une concentration d'ions métalliques dissoute de 10^{-6} mol/l^2 (seuil de protection). Pour la température ambiante (25°C), elle devient :

$$E_{prot} = E^0 - \frac{0.354}{n} \quad (\text{II.3})$$

Le seuil de protection cathodique dépend du milieu au contact duquel l'équipement est en contact. Il est toutefois difficile de définir théoriquement le seuil de protection cathodique d'un métal dans un milieu donné (impossibilité de tracer avec précision la courbe individuelle de polarisation anodique, calcul thermodynamique basé sur l'hypothèse d'équilibre de la teneur en cation métallique avec le métal dans le milieu corrosif). Les critères pratiques sont donc basés sur l'expérience pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en une cathode d'une cellule électrochimique.

² Il est admis en pratique qu'à des concentrations inférieures à 10^{-6} mol/l , le matériau est à l'état immunisé.

Le tableau II-1 donne les domaines de potentiel généralement recommandés, pour différents métaux dans différents milieu [20].

Tableau 2-1 Les domaines de potentiel de différents métaux dans différents milieux [20].

Métal	Domaines de protection préconisés	
	Dans les sols (électrode Cu/Cu-SO ₄)	En eau de mer (électrode Ag/Ag-Cl)
Acier au Carbone :		
1) Environnement aérobie	<-0.85 V	<-0.80 V
2) Environnement anaérobie	<-0.95 V	<-0.90 V
Alliages Cuivreux	<-0.50 V à -0.65V	<-0.45 V à -0.60 V
Aluminium	Entre -0.95 et -1.20 V	Entre -0.90 et -1.15 V
Plomb	Entre -0.60 et -1.50 V	Entre -0.55 et -1.45 V

II.2. Densité de courant de protection

La densité de courant nécessaire à l'obtention du seuil de protection est fonction du matériau à protéger et des paramètres physico-chimique de l'électrolyte au contact de celui-ci. Elle augmente quand le pH diminue, la teneur en oxygène dissout augmente ou la vitesse de circulation augmente [30].

Le courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection I_{prot} . Il dépend de la surface à protéger A et de la densité de courant de protection i_{prot} tel que montré dans l'équation suivante :

$$I_{prot} = i_{prot} * A \quad (II.4)$$

Cette relation donne i_{prot} pour une réaction dont la cinétique obéit à l'équation de Butler-Volmer :

$$i_{prot} = i_c = -i_{corr} \exp \left[-\frac{E_{prot} - E_{corr}}{\beta_c} \right] \quad (II.5)$$

D'une manière générale, l'ordre de grandeur des valeurs prises dans les calculs de dimensionnement des systèmes de protection cathodique est donné ci-après en fonction des milieux électrolytiques au contact de l'acier à protéger tel que montré dans le tableau II-2.

Tableau 2-2 Dimensionnement des densités de courant en pratique [33].

Milieu électrolytique	Densité de courant
Sols : 1) Sol sec 2) Sol humide agressif	10mA/m ² Jusqu'à 30 mA/m ²
Acier enrobé au Carbone 1) Béton de bonne qualité 2) Béton dégradé	0.1 mA/m ² (prévention) 1 mA/m ² 10 mA/m ² (curatif)
Eaux douces 1) Eau froide en mouvement 2) Eau chaude aérée	150 mA/m ² 50 mA/m ²
Eau de mer	60 à 220 mA/m ²
Fonds marins	25 mA/m ² (initial) 20 mA/m ² (maintien)

La dissolution du métal se fait dans un processus anodique. On a vu théoriquement que si le potentiel d'un objet qui se corrodé est amené jusqu'au potentiel de la protection cathodique, alors la dissolution s'interrompt puisque thermodynamiquement la réaction devient impossible. Il en résulte une perte de poids nulle. Pour atteindre le potentiel correspondant au seuil de la protection cathodique, la surface entière de l'objet doit être parcourue par un courant s'exprimant en densité de courant (A/m²). Cette situation est décrite dans la Figure II.1 [20].

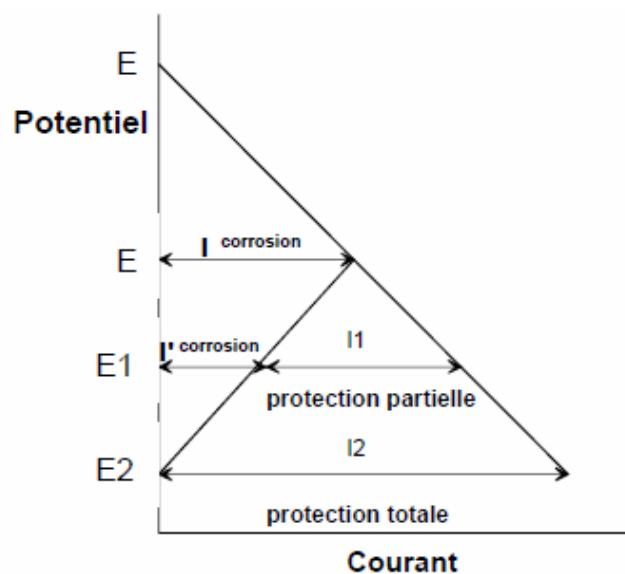


Figure 2-1 Densité de courant et potentiel de la protection cathodique [34].

Dans les conditions de corrosion libre, la structure métallique a un potentiel de corrosion mixte E et se corrode à une vitesse proportionnelle à $I_{\text{corrosion}}$. Si l'on applique la polarisation cathodique afin que le potentiel de la structure diminue jusqu'à E_1 par le courant I_1 appliqué extérieurement, alors l'objet est partiellement protégé, puisque la vitesse de corrosion a diminué et vaut $I'_{\text{corrosion}}$. Si l'on augmente le courant extérieur jusqu'à I_2 pour que le potentiel descende à E_2 correspondant au potentiel réversible de la réaction anodique, alors la dissolution anodique sera stoppée. L'objet est alors sous protection cathodique [34].

III. Protection cathodique par anodes sacrificielles

III.1. Principe

Le principe de protection par anodes sacrificielles est basé sur la connexion d'une anode ou une série d'anodes sacrificielles avec la structure à protéger en présence d'un milieu électrolytique conducteur (sol ou eau) comme le montre la figure II-2. La structure se polarise négativement jusqu'à ce qu'elle atteigne un niveau de potentiel suffisant et uniforme qui assure l'immunité de la surface contre l'activité de corrosion. Le courant généré par les anodes sacrificielles du système de protection est la source du processus de polarisation de la structure métallique.

Au fil des années, l'anode se consomme graduellement selon un principe électrochimique défini par la loi de Faraday qui stipule que la masse consommée d'une matière impliquée dans la réaction d'oxydoréduction est directement proportionnelle à la quantité du courant délivrée. Ainsi, le taux de consommation de l'anode (g/A.an) dépend de la quantité du courant émis par l'anode, de la taille de l'anode et sa composition chimique ainsi que de la structure à protéger et de l'environnement [35].

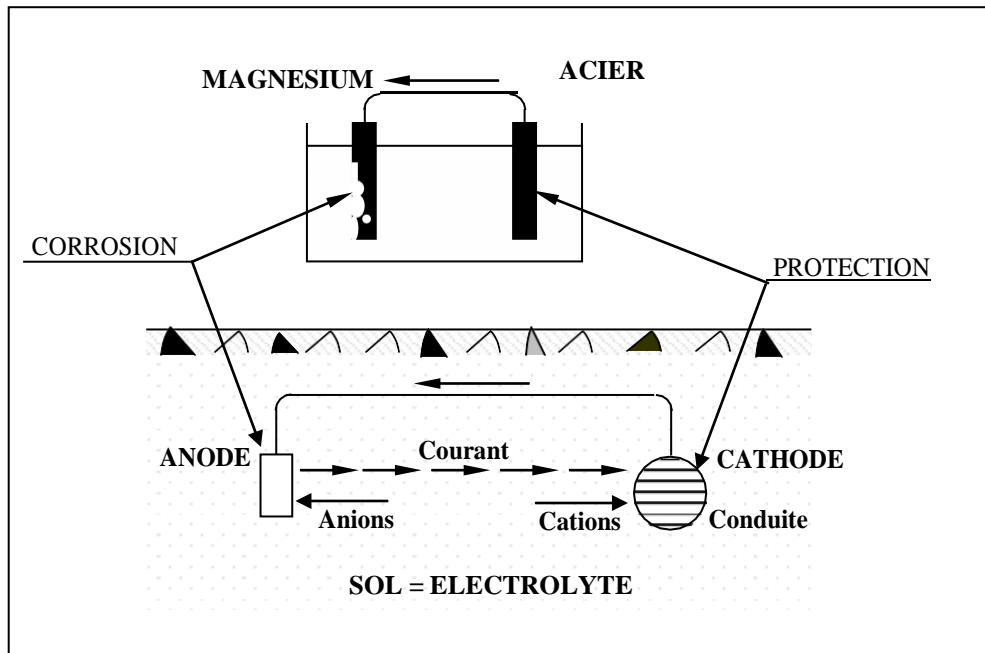


Figure 2-2 Protection cathodique d'un métal par couplage galvanique [37].

III.2. Choix des anodes sacrificielles

Il existe plusieurs types d'anodes dont les caractéristiques et les applications sont différentes. Dans le cas de la protection de l'acier, les anodes utilisées sont à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium. Des études et l'expérience ont permis de déterminer, pour chacun des métaux les seuils d'impureté admissibles ainsi que les éléments d'alliage complémentaires nécessaires pour obtenir les meilleures performances. De nombreux alliages spécifiques pour la protection cathodique existent aujourd'hui sur le marché.

IV. Protection cathodique par courant imposé

Les phénomènes de corrosion rencontrés dans la plupart des cas sont de nature électrochimique, les moyens de lutte les plus efficaces contre la corrosion sont eux aussi de nature électrochimique. La protection cathodique par soutirage de courant consiste à modifier, par l'action d'un courant électrique imposé, les réactions métal-électrolyte de manière à éliminer toute réaction à l'exception des réactions de réduction.

IV.1. Principe

Le courant cathodique nécessaire à la réalisation de la polarisation est obtenu en injectant un courant imposé fourni par une source de courant continu et qui est réparti dans l'électrolyte par l'intermédiaire d'anodes déversoirs [36].

Dans la protection cathodique par courant imposé, l'abaissement de potentiel est obtenu en reliant les structures à protéger au pôle négatif d'un générateur à courant

continu et les anodes déversoirs au pôle positif comme montré dans la figure II.3 [37]. Les éléments de base nécessaires à l'application pratique de cette technique vont être développés dans ce qui va suivre.

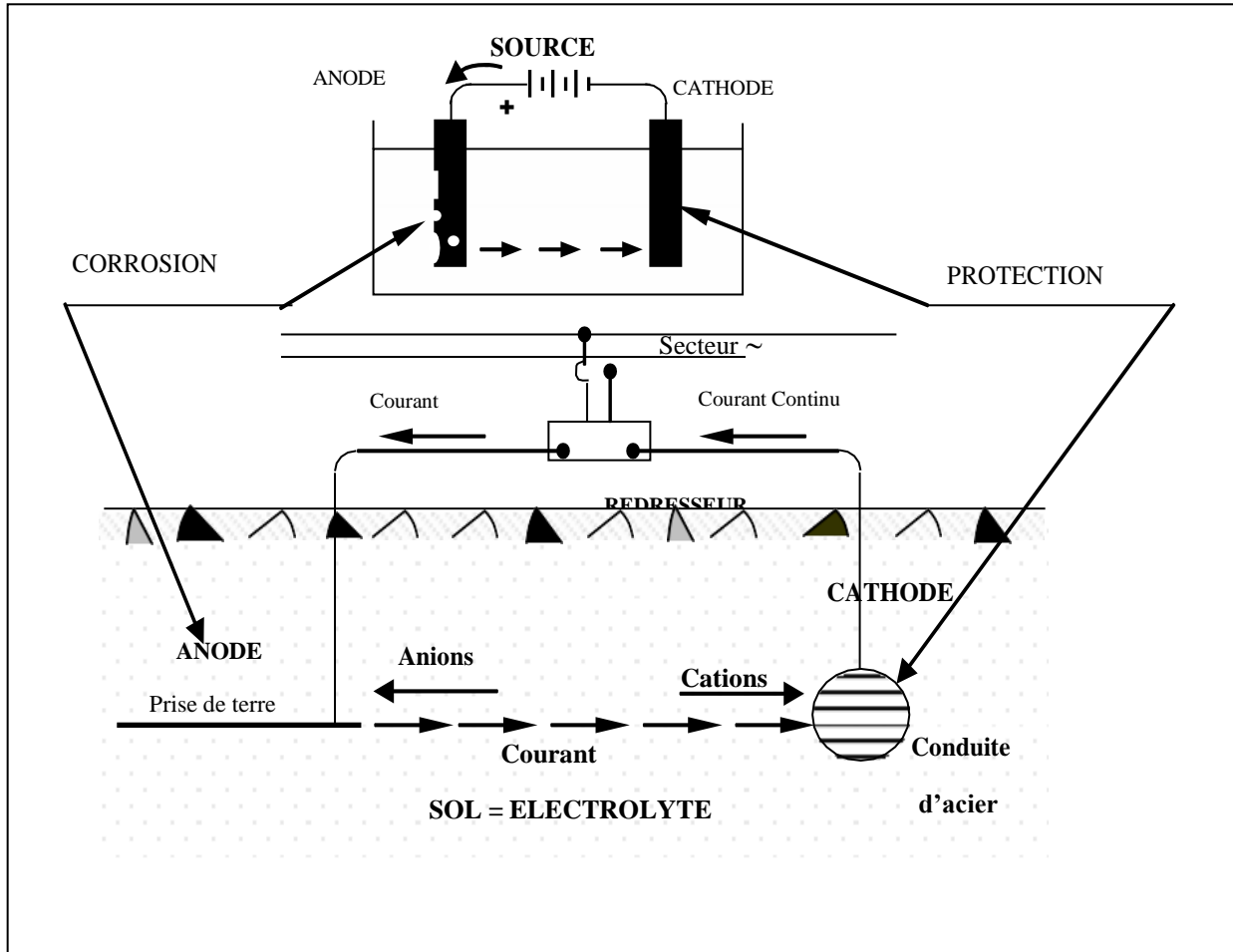


Figure 2-3 Protection cathodique d'un métal par courant imposé [37].

Le calcul des paramètres de la protection cathodique est basé sur le courant de protection. Dans la protection cathodique, on peut classer les structures à protéger en deux familles, les structures compactes (concentrées) et les structures longilignes.

IV.1.a. Structures compactes

Dans le cas des structures compactes, le courant de protection est déterminé en exploitant la notion de densité de courant de protection. En effet, à chaque type de couple métal-milieu ambiant communément rencontré sur le terrain correspond une densité de courant de protection déterminé expérimentalement. Connaissant la surface totale à protéger, on peut déterminer le courant de protection par la formule suivante

$$I=i*A \quad (\text{II.5})$$

Où :

I : intensité du courant de protection (A) ;

i : Densité du courant de protection (A/m²) ;

A : surface totale de la structure métallique à protéger (m²).

IV.1.b. Structures longilignes

Dans le cas précédent, on considérait la résistance électrique de l'ouvrage comme négligeable. Dans le cas des structures longilignes comme les canalisations, il faut tenir compte de cette résistance qui provoque un effet d'atténuation du courant.

Les formules mathématiques dites "lois des télégraphistes" donnent l'intensité et le potentiel d'injection en tenant compte des résistances linéaires et transversales de la structure [38,30].

$$I_x = \frac{E_0}{\gamma} sh(\alpha * x) + I_0 ch(\alpha * x) \quad (\text{II.6})$$

$$E_x = E_0 ch(\alpha * x) + \gamma I_0 sh(\alpha * x) \quad (\text{II.7})$$

Où :

x : longueur de la canalisation à protéger ;

E_x : abaissement du potentiel au point x ;

E₀ : abaissement du potentiel qu'on doit assurer au point d'injection ;

I_x : intensité du courant à injecter au point x ;

I₀ : intensité du courant au point x=0 ;

α : coefficient d'atténuation de la conduit ;

γ : résistance caractéristique de la conduit ;

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{r}{R}\right)} \quad (\text{II.7})$$

$$\gamma = \sqrt{(r * R)} \quad (\text{II.8})$$

r : résistance longitudinal de un mètre de conduite ;

R : résistance transversal de l'isolement de la conduite.

IV.2. Constitution des systèmes de protection cathodique par soutirage de courant

Contrairement à d'autres modes de protection cathodique (anodes sacrificielles, drainage de courant), le soutirage de courant permet de protéger de grandes surfaces de structure métallique.

Quand la structure longiforme (une canalisation par exemple) à protéger est assez longue, on prévoit plusieurs postes de protection distribués le long de la structure métallique. Chaque poste de protection comporte les éléments essentiels suivant [39] :

- Générateur de courant ;
- Déversoir de courant ;
- Des câbles de liaison entre appareil et structure à protéger ;
- Des appareils de mesure indicateurs de fonctionnement du soutirage [39,40].

IV.2.a. Générateur de courant

N'importe quelle source de courant continu conviendra, à condition qu'elle puisse débiter sur les anodes un courant continu et en permanence pendant la durée de vie estimée pour la structure à protéger. Cette section sera développée ici à titre exhaustif et sera davantage détaillée durant le troisième chapitre, où le générateur est photovoltaïque.

Du point de vue de dimensionnement, il est recommandé de surdimensionner ces générateurs afin d'assurer une durée de vie importante du système. On peut utiliser : [39,40].

i. Un redresseur

Alimenté à partir du courant alternatif, un tel appareil comprend généralement un transformateur monophasé alimenté au primaire en 110 V ou 220 V (tension du réseau de distribution). La tension du réseau de sortie peut être ajustée suivant les besoins.

La variation de la tension V de sortie peut être obtenue par différents moyens dont nous citerons quelques-uns :

- Couplage série ou parallèle des cellules redresseuses ;
- Transformateur à prises secondaires multiples.

ii. Une dynamo entraînée par un moteur thermique

C'est une méthode qui permet la protection cathodique là où il n'existe pas de possibilité de fourniture électrique, dans les déserts par exemple.

Le moteur thermique peut être alimenté, soit directement à partir de la conduite à protéger, soit par une navette qui passe périodiquement remplir un réservoir.

iii. Autres sources possibles

Les développements de la technique laissent prévoir l'utilisation future de générateurs nucléaires, de piles à combustible ainsi que de l'énergie solaire [40].

IV.2.b. Anodes déversoirs

Le déversoir utilisé est une masse de matériau conducteur d'électricité dont le rôle est d'injecter le courant dans le milieu où se trouve la structure à protéger. Sa résistance de

contact au sol doit être la plus faible possible et sa masse est déterminée pour avoir la longévité souhaitée (15 à 20 ans) [41,42]. Les matériaux les plus couramment utilisés sont :

- ✓ l'acier, soit en rails de chemins de fer rebutés, Soit en tube rebutés, Soit en tubing ou tige de forages rebutés ;
- ✓ le graphite ;
- ✓ Le ferrosilicium ;
- ✓ Le titane platiné, ect.

Le tableau II-3 ci-dessous récapitule les propriétés et milieu d'utilisation des déversoirs.

Tableau 2-3 Propriétés et milieu d'utilisation des déversoirs [43].

Déversoir	Consommation (Kg/A.an)	Milieu d'utilisation
Acier	9	Tous types de sol Eau de mer Eau douce
Graphite	0.25 à 0.5	Tous types de sol Eau de mer Eau douce
Ferro Silicium	0.5	Tous types de sol Milieux liquides chlorurés Milieux de faible résistivité
Magnétite	1.5 g/A.an	Tous types de sol Eau douce
Titane platiné	10 mg/A.an	Milieux de faible résistivité

L'implantation du déversoir devra être installée à environ 50 mètre de la canalisation, de façon à favoriser son rayonnement et augmenter ainsi la portée du poste de protection. En règle générale, il faudra veiller impérativement à s'écarter d'au moins 50 mètres de tout ouvrage métallique enterré susceptible de capter les courants déversés.

On distingue deux types d'emplacement :

- ✓ Déversoir anodique posé verticalement

Le procédé de poste consiste à enterrer les anodes verticalement dans un trou creusé au fond d'une tranchée à une profondeur comprise entre un et deux mètre selon la nature du terrain tel que montré sur la figure II-4.

Le courant I débité par une anode dépend de la résistance de cette dernière et également de la structure à protéger [44,37].

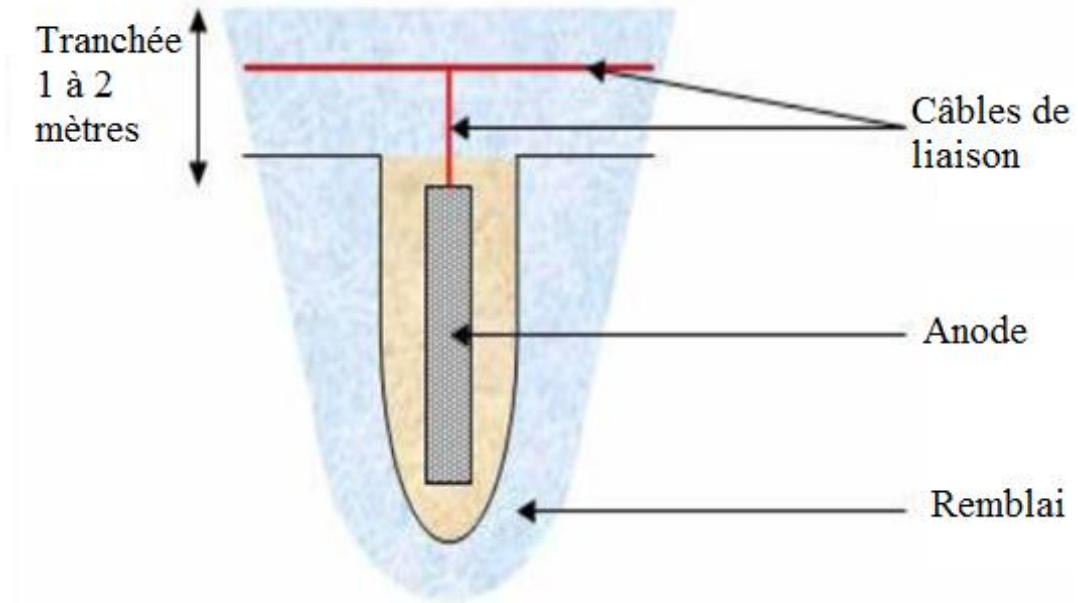


Figure 2-4 Déversoir anodique posé verticalement [44].

✓ Déversoir anodique posé horizontalement

Ce type de pose est conseillé lorsque la résistivité du sol en surface est faible et lorsqu'on dispose de place sur le terrain tel qu'illustre sur la figure II-5 il est recommandé, par exemple l'utilisation de vieux rails ou autre ferraille de forme similaire [44,37].

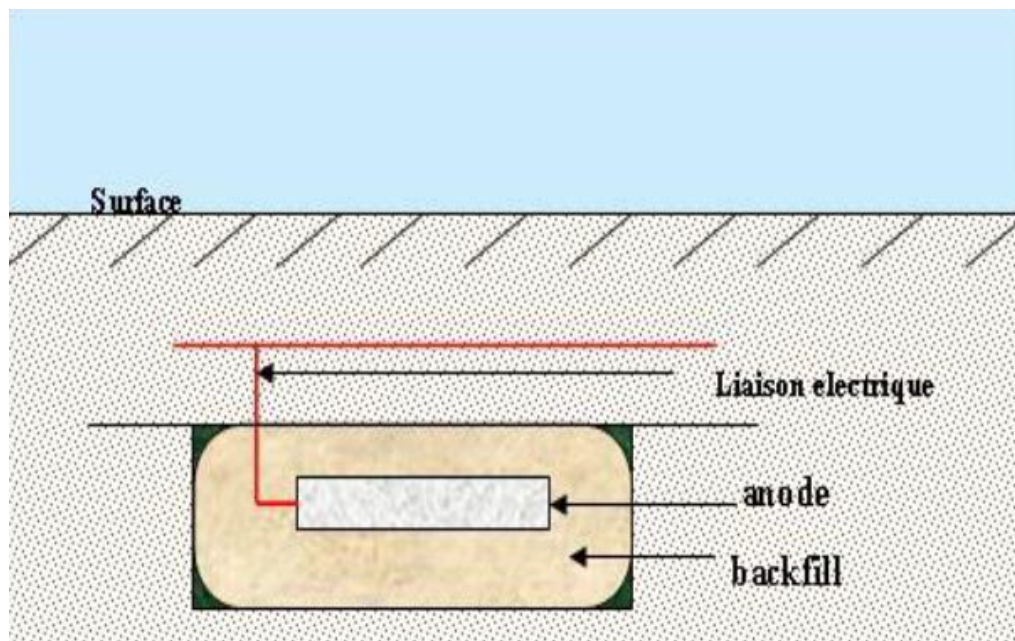


Figure 2-5 Déversoir anodique posé horizontalement [44].

V. Revêtements associés à la protection cathodique

V.1. Généralités

Les revêtements peuvent être un premier moyen très efficace ne serait ce que pour la limitation des dégâts qu'apporte la corrosion. Les canalisations enterrées constituent la majorité des systèmes que l'on protège par revêtements.

L'intérêt de protéger des canalisations à l'aide de revêtements organiques est double. En effet, le processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte, et divers oxydants susceptibles de capter des électrons libérés par l'oxydation du métal.

Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique, d'épaisseur, neutre vis-à-vis du milieu d'extérieur et du support ; selon ses qualités propres (nature, épaisseur, étanchéité, adhérence, inaltérabilité, résistance physico-chimique, mécanique, etc.) cette barrière peut suffire à la protection du support.

Ces revêtements épais ont par ailleurs une fonction de protection mécanique du tube lors du remblai des fouilles, bien que ce ne soit pas le rôle principal. Cette protection n'est cependant pas totalement efficace car l'expérience a montré que la majorité des défauts de revêtement constatés sur les canalisations a été engendrée par des pierres tombées sur le tube ou ayant percé le revêtement [45].

Les revêtements utilisables pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion sont de plus en plus nombreux, notamment du fait du développement de nombreuses méthodes physiques et chimiques de dépôt. Les principaux types de revêtements sont les suivants :

- ✓ Les couches de conversion : ce sont des couches superficielles protectrices obtenues par modification superficielles de la structure du matériau (la phosphatation, la chromatisation, l'anodisation,...) ;
- ✓ Les revêtements métalliques : les revêtements métalliques ont deux fonctions selon que le métal utilisé est plus ou moins noble que le matériau à protéger ;
- ✓ Les revêtements minéraux : les dépôts de céramiques sont utilisés dans des situations difficiles où les conditions thermiques et chimiques rendent impossibles l'utilisation d'autres revêtements [46,47].

Les revêtements concernés peuvent répondre à l'un des objectifs suivants :

- ✓ Protection passive contre la corrosion secondée par une protection active (cathodique) qui a pour objet d'empêcher la corrosion aux zones où le revêtement endommagé laisse le métal exposé à l'électrolyte agressif ;
- ✓ Protection complémentaire à la protection cathodique (considérée comme le système de protection principale) afin de remplir l'un des rôles suivant :

- ✓ Limiter la consommation de courant ;
- ✓ Assurer une polarisation plus rapide ;
- ✓ Assurer une portée de la protection cathodique dans des zones à géométrie complexe ;
- ✓ Réduire le coût global de la protection [29].

V.2. Effet de la protection cathodique sur les revêtements

Comme il a été défini précédemment dans le principe de la protection cathodique, la cinétique de la réaction anodique (dans le cas du fer par exemple : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^-$) est nettement ralentie, ce qui implique que la corrosion du métal est définitivement moindre, voire négligeable [48,49].

Simultanément, les réactions cathodiques sont favorisées :



De nombreux auteurs démontrent que la réaction cathodique conduit à l'alcalinisation locale du milieu électrolytique au contact du métal en cas de défaut de revêtement. Cette alcalinisation peut faciliter la dégradation de la liaison adhésive revêtement-substrat par attaque chimique de type hydrolyse alcaline des liens chimiques engagés dans l'adhésion. D'autre part, elle peut modifier le milieu aqueux localement et contribuer à la passivation du métal en favorisant localement une croissance d'un film passivant protecteur du métal mis à nu [49].

Un excès de protection cathodique peut conduire à l'intensification de la réaction de réduction de l'eau, avec, entre autre, comme conséquence possible, la pénétration dans l'acier d'hydrogène interracial (produit intermédiaire de la réaction de réduction de l'eau) et un éventuel risque de fragilisation [50].

VI. Conclusion

Nous avons abordé, lors de ce chapitre, la protection cathodique qui est l'un des moyens les plus efficaces.

Nous avons vu qu'il existe deux sortes de protections cathodiques, à savoir celle qui utilise des anodes sacrificielles, et celle qui tire le courant nécessaire à partir de générateurs de courant continu. C'est la deuxième qui nous intéresse. Nous avons aussi vu que le générateur de courant continu pouvait être de n'importe quel type, tant qu'il

fournisse un courant suffisant et stable durant toute la durée de vie de la structure à protéger.

Avec l'avancée technologique que connaît le monde, notamment sur le plan énergétique, le photovoltaïque prend une ampleur de plus en plus imposante. Ceci nous a poussé à étudier la possibilité d'appliquer des protections cathodiques à courant imposé en prenant comme appoint l'énergie solaire. Les générateurs photovoltaïques feront donc l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3
**Générateurs
photovoltaïques**

I. Principe de fonctionnement d'un système photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. L'élément de base de cette conversion est la cellule solaire [51].

II. Modules photovoltaïques

II.1. Définition

La cellule photovoltaïque, est une mince couche (deux dixième de millimètres) d'un métal semi conducteur, traitée pour pouvoir convertir la lumière en courant continu figure III-1.

Elle est constituée de l'empilement de deux couches de silicium que l'on a exposées au préalable à des faisceaux d'ions, l'une à des ions de phosphore(-), l'autre à des ions de bore(+). La première couche présente un excédant d'électron et l'autre un déficit, elles sont dites respectivement dopée N et dopée P. Ce procédé est appelé le « dopage » et sert à créer un champ électrique entre les deux zones où se crée une jonction dite PN, et dirigé de la zone (P) vers la zone (N).

La zone (N) est couverte par une grille métallique qui sert de cathode tandis qu'une plaque métallique A recouvre l'autre face du cristal et joue le rôle d'anode. Un rayon lumineux qui frappe le dispositif peut pénétrer dans le cristal au travers de la grille et provoquer l'apparition d'une tension entre la cathode et l'anode [52].

II.2. Fonctionnement

Lorsque les deux couches dopées sont mises en contact, les électrons en excès dans le matériau dopé N diffusent dans le matériau dopé P. La zone initialement dopée N devient chargée positivement et la zone initialement dopée P chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone N et les trous vers la zone P; une jonction dite PN a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones N et P, une diode est obtenue.

Lorsque cette diode est éclairée, les photons ayant une énergie ($h\nu$) supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite E_g , excitent les atomes de silicium et créent des charges positives et négatives, ainsi les électrons et les trous créés respectivement dans les régions P et N diffusent et atteignent la zone de charge d'espace, accélérés par le champ électrique interne, ils traversent la zone de transition. La région N reçoit des

électrons et se charge négativement, la région P accepte des trous et se charge positivement.

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone N rejoignent les trous de la zone P via la connexion extérieure, créant ainsi un courant électrique [53].

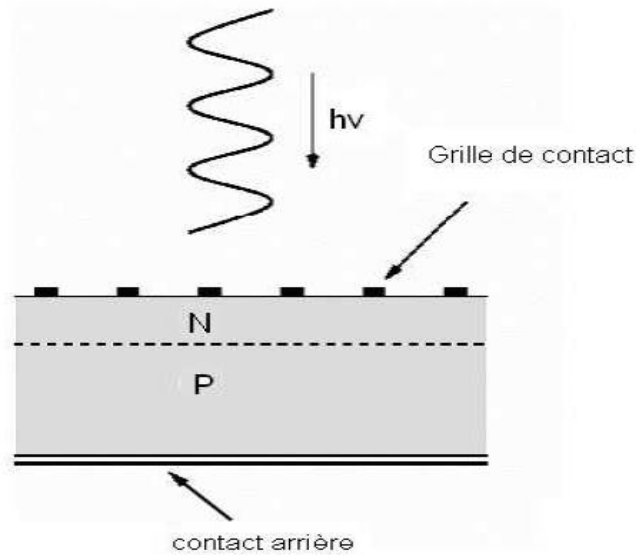


Figure 3-1 Représentation schématique d'une cellule photovoltaïque [59].

Le matériau photovoltaïque n'utilise pas toutes les longueurs d'ondes du spectre solaire : il se caractérise par sa réponse spectrale, c'est-à-dire l'efficacité avec laquelle il transforme l'énergie d'un rayonnement d'une longueur d'onde donnée en énergie électrique. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau. Ainsi, la courbe d'absorption d'une cellule photovoltaïque au silicium ne concerne qu'une partie du rayonnement : celle comprise entre 350 et 1100 nm, à savoir une partie du rayonnement ultraviolet (350 à 400 nm), l'essentiel du rayonnement visible (400 à 700 nm) et une partie du rayonnement infrarouge (700 à 1100 nm) figure III-2 [54].

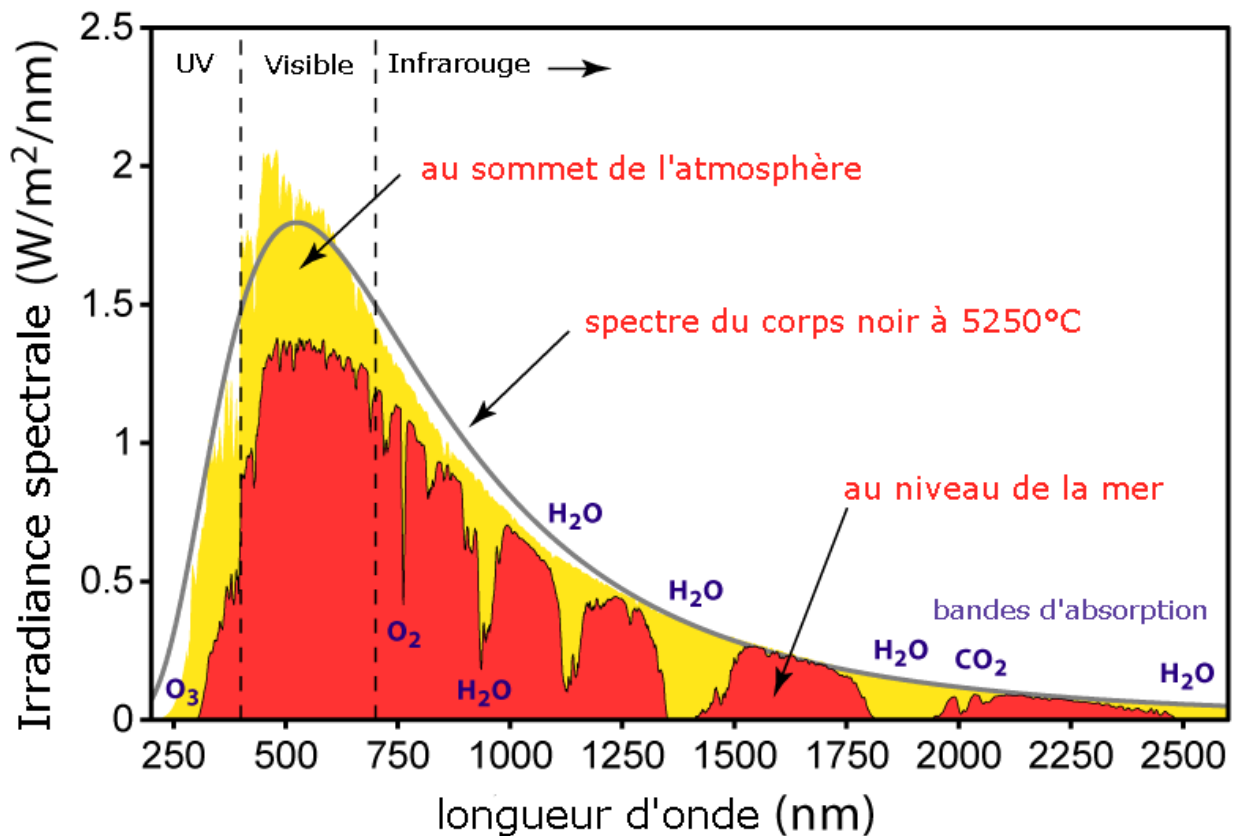


Figure 3-2 Représentation graphique du spectre théorique du rayonnement solaire sur, sous l'atmosphère [54].

III. Technologies de cellules photovoltaïques

Différentes technologies de cellules photovoltaïques sont aujourd'hui utilisées. Elles reposent toutes sur les propriétés photo-électriques des matériaux semiconducteurs.

Afin d'avoir une vision globale de ces technologies du point de vue de l'évolution de leur rendement en fonction des améliorations apportées, la figure III-3 illustre une comparaison des principales familles et de leur progression passée et actuelle. Le choix d'une technologie relève d'un compromis entre rendement énergétique, encombrement associé et coût. Il est possible de distinguer plusieurs grandes familles de cellules photovoltaïques selon les technologies utilisées [54,55,56]:

III.1. Filière silicium

Actuellement c'est la plus utilisée et ce dès les années 50. Elle offre, à l'heure actuelle, l'un des meilleurs compromis rendement énergétique/coût. On peut distinguer diverses technologies de modules selon la synthèse du matériau silicium.

III.1.a. Silicium mono-cristallin

Le silicium sous cette forme présente une très grande pureté. Si le cristal est obtenu par la méthode dite de Czochralsky, la structure cristalline est parfaite. Pour arriver à ce résultat, la fabrication est complexe et coûteuse en énergie. Les rendements de conversion obtenus sont parmi les meilleurs par rapport à la filière silicium.

III.1.b. Silicium polycristallin

La pureté du réseau cristallin est moindre que précédemment. Les rendements de conversion alors obtenus sont plus faibles mais le coût de fabrication de ces cellules est moins élevé.

III.2. Filières dites « couches minces »

Ces technologies reposent sur des matériaux possédant un fort coefficient d'absorption du spectre solaire, par exemple :

III.2.a. Silicium amorphe (a-Si)

L'utilisation de silicium à l'état amorphe remonte au début des années 70. Son utilisation en couches minces limitant les coûts forme actuellement des générateurs à moindre coût concurrençant les filières précédentes.

III.2.b. Tellure de cadmium (Cd-Te)

Le rendement de conversion obtenu pour cette filière est nettement plus satisfaisant. Cependant la limite principale au déploiement de grande ampleur de cette technologie reste la toxicité du cadmium.

III.2.c. Cuivre indium selenium (C-I-S)

Cette filière plus complexe à maîtriser présente un fort potentiel de développement dans le futur (un record très récent de 20.5% de rendement en laboratoire). Cependant, les matériaux nécessaires à la fabrication de ce type de cellule ne sont pas disponibles en grande quantité [57].

D'autres technologies prometteuses comme les matériaux organiques, les matériaux nanocristallins ou les structures multi-jonctions laissent présager d'excellentes performances futures et sont aujourd'hui au stade de la recherche.

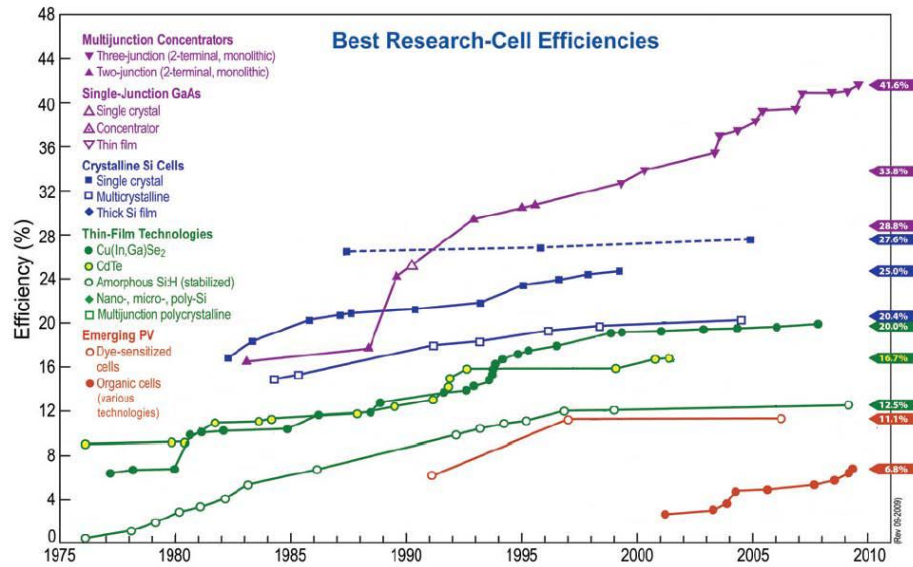


Figure 3-3 Graphique représentant l'évolution de la recherche sur le rendement de différentes technologies de matériaux photovoltaïques, Rendement de 41.6% pour une cellule photovoltaïque multijonction du NREL [53].

IV. Caractéristiques des cellules photovoltaïques

IV.1. Caractéristique courant - tension

Il est difficile de donner un caractère source de courant ou de tension à un panneau photovoltaïque sur toute l'étendue de la caractéristique courant tension.

La caractéristique réelle de la cellule est représentée sur la figure III-4.

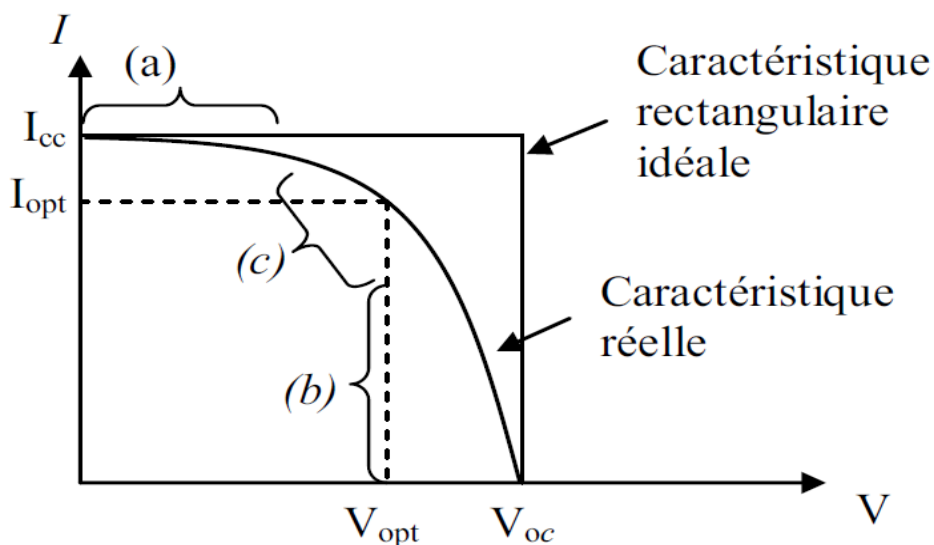


Figure 3-4 Caractéristique et schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle [54].

Le panneau photovoltaïque est donc à considérer comme une source de puissance. On s'aperçoit alors de l'existence d'un point P_m où la puissance se trouve être maximale.

Il est sans aucun doute intéressant de se placer sur ce point pour tirer le maximum d'énergie et ainsi exploiter au mieux la puissance crête installée. Certains régulateurs solaires réalisent donc une adaptation d'impédance pour qu'à chaque instant on se trouve proche de ce point de puissance maximale (Maximum Power Point Tracking (MPPT)) [58].

La caractéristique se divise en trois parties :

- La zone (a) où la cellule se comporte comme un générateur de courant I_{cc} proportionnel à l'éclairement ;
- La zone (b) où la cellule se comporte comme un générateur de tension V_{oc} ;
- La zone (c) où l'impédance interne du générateur varie rapidement [8].

IV.1.a. Courant de court-circuit

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (en prenant $V=0V$ dans le schéma équivalent). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

IV.1.b. Tension à circuit ouvert

La tension à circuit ouvert V_{oc} est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

IV.2. Influence de l'éclairement

Comme signalé précédemment, la caractéristique $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque en mode générateur est directement dépendante de l'éclairement et de la température. La figure III-5 donne l'allure générale des caractéristiques électriques d'un générateur photovoltaïque pour différents éclairagements. Nous remarquons que, à température donnée (typiquement $25^\circ C$, température normalisée pour les fabricants) :

- Le courant de court-circuit I_{cc} varie proportionnellement à l'éclairement E ;
- La tension à vide V_{oc} varie peu avec l'éclairement pouvant être considérée comme une constante pour une installation donnée [59,60].

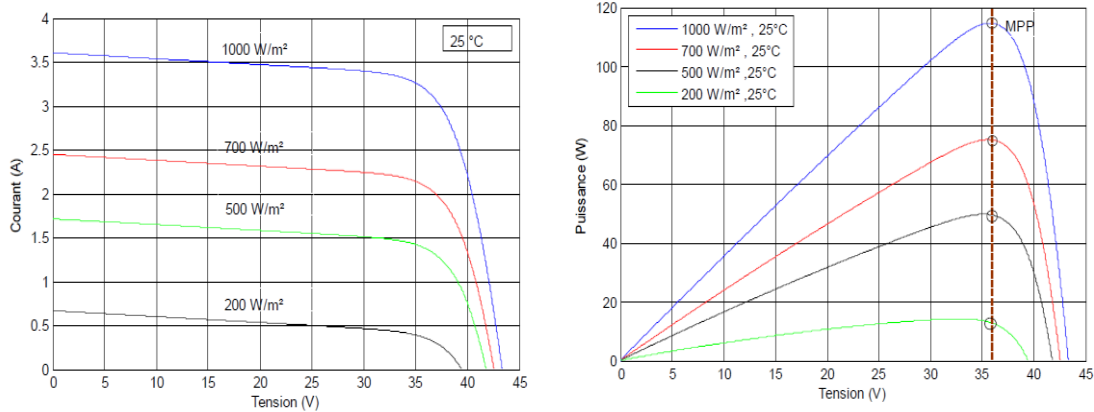


Figure 3-5 Influence de l'éclairement sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque [59].

IV.3. Influence de la température

La température a également une influence sur la caractéristique du générateur photovoltaïque.

La figure III-6 présente la variation des caractéristiques d'un générateur photovoltaïque en fonction de sa température et un éclairement donné. L'éclairement est fixé à 1kW/m² correspondant à 1,5 AM7. Nous remarquons qu'à éclairement donné :

- La tension à vide V_{oc} décroît avec la température. Plus la température est élevée, plus V_{oc} est faible,
- Le courant de court-circuit I_{CC} augmente avec la température. Cette hausse est nettement moins importante que la baisse de tension. L'influence de la température sur I_{CC} est très souvent négligée.

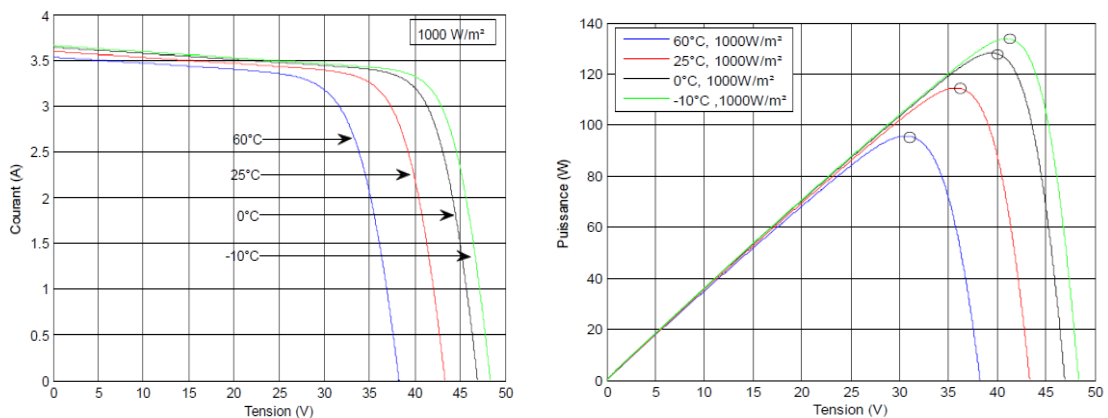


Figure 3-6 Influence de la température sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque [59].

La température et l'éclairement sont donc les deux principaux paramètres qui vont modifier la caractéristique d'un générateur photovoltaïque. En revanche, il est à noter qu'étant donné les faibles rendements de conversion de l'énergie des photons en électricité, la température interne du générateur photovoltaïque augmente considérablement sous l'action du rayonnement solaire. Cette température de fonctionnement se stabilise naturellement à l'aide principalement de la convection naturelle autour des faces supérieures et inférieures du module. Si le module ne peut pas être correctement refroidi, dû par exemple à la présence d'isolant en face arrière, la stabilisation thermique se rapproche des 60°C, mais dégrade considérablement le rendement de la photoconversion [61].

IV.4. Facteur de forme

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale pour un point de fonctionnement $P_m (I_m, V_m)$ de la courbe courant-tension (courants compris entre 0 et I_{cc} et tension comprise entre 0 et V_{oc})

Le nom "facteur de forme" (fill factor) dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante :

$$ff = \frac{P_m}{V_{oc} \cdot I_{cc}} = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{cc} \cdot V_{oc}} \quad (\text{III.1})$$

$$p_m = V_m \cdot I_m \quad (\text{III.2})$$

IV.5. Rendement de conversion

Le rendement, η (efficiency) des cellules photovoltaïques désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{ff \cdot V_{oc} \cdot I_{cc}}{P_{in}} \quad (\text{III.3})$$

P_{in} : Puissance incidente = puissance solaire ;

Avec la densité de puissance incidente qui est égale à : P_{in}/A ;

A : section de la cellule.

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court circuit et la tension à circuit ouvert.

IV.6. Association des cellules photovoltaïques

IV.6.a. Association en série

Dans un groupement en série, les cellules sont traversées par le même courant et la caractéristique résultante du groupement en série est obtenue par addition des tensions à courant donné. La figure III-7 montre la caractéristique résultante obtenue en associant en série n_s cellules identiques.

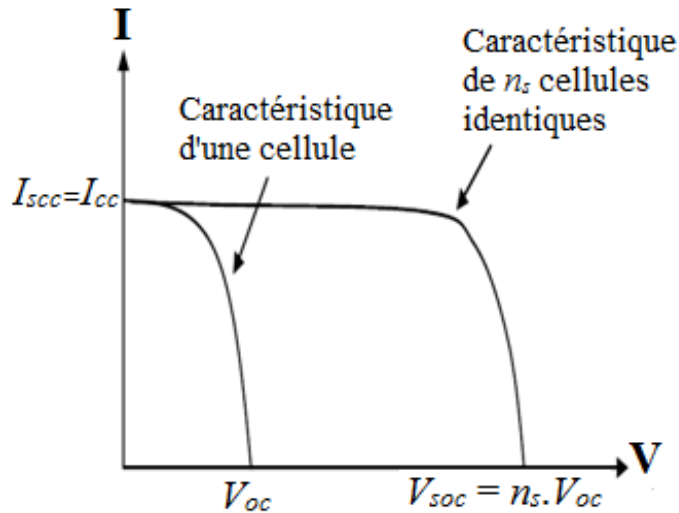


Figure 3-7 Caractéristique résultante d'un groupement en série de n_s cellules identiques [62].

IV.6.b. Association en parallèle

Les propriétés du groupement en parallèle des cellules sont duales de celles du groupement en série. Ainsi, dans un groupement de cellules connectées en parallèle, les cellules sont soumises à la même tension et la caractéristique résultante de groupement est obtenue par addition des courants à tension donnée [62].

La figure III-8 montre la caractéristique résultante obtenue en associant en parallèles n_p cellules identiques.

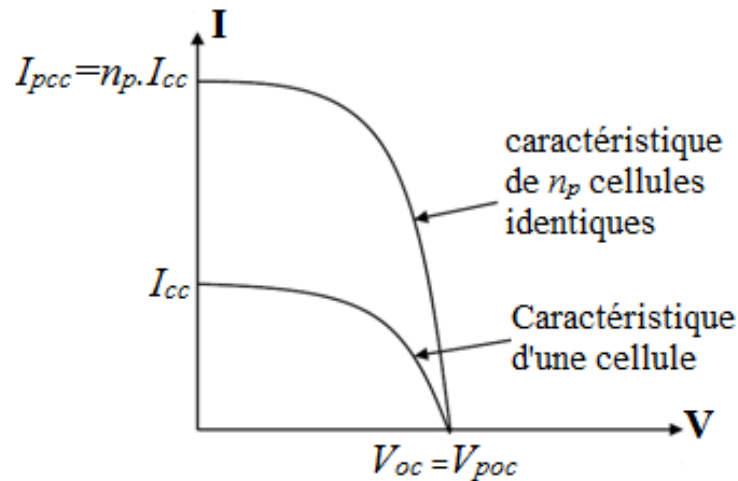


Figure 3-8 Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de n_p cellules identiques [62].

V. Stockage d'énergie

V.1. Définition

Les batteries sont des systèmes électrochimiques qui restituent sous forme d'énergie électrique, exprimé en wattheure (Wh), l'énergie chimique générée par les réactions électrochimiques. Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire (accumulateur) entre deux électrodes baignant dans un électrolyte. Lorsqu'une charge extérieure est branchée à ses bornes, il s'établit un courant créant une modification chimique des plaques et de l'électrolyte ce qui produit une différence de potentiel entre les deux plaques. La circulation des électrons à l'intérieur de l'électrolyte est assurée grâce aux ions, voir la figure III-10.

Durant la décharge, les plaques positives subissent une « réduction », c'est-à-dire qu'elles consomment des électrons, alors que les plaques négatives libèrent des électrons (réaction d'oxydation). Le phénomène inverse se produit pendant la charge.

Lors de la décharge, l'accumulateur fonctionne comme un générateur : il fournit de l'énergie électrique en faisant passer le circuit extérieur un courant dont le sens est imposé par la transformation chimique spontanée. Lors de la charge, l'accumulateur devient un récepteur en travaillant dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée [56].

Le séparateur sert à empêcher le contact entre les deux électrodes. Il doit être solide, résistant et perméable à l'électrolyte, tout en restant électriquement isolant afin d'éviter les courts-circuits internes.

V.2. Caractéristiques techniques des batteries

Les principales caractéristiques techniques d'une batterie sont :

_ La tension U : dépend du nombre d'élément monté en série et constituant la batterie ;

_ La tension électromotrice E : qui est égale à la tension mesurée est fonction de la résistance interne :

$$U = E + I \cdot r \quad (\text{III.11})$$

Avec :

U : tension mesurée aux bornes de la batterie (V) ;

E : tension électromotrice de la batterie (V) ;

r : résistance interne³ de la batterie (Ω) ;

I : intensité du courant débité (A).

V.3. Batteries au plomb

Il s'agit de la technologie la plus utilisée dans les systèmes solaires autonomes. Elle offre actuellement la meilleure réponse en termes de prix et de durée de vie. En plus, elle présente les caractéristiques les plus recherchées d'une batterie solaire, à savoir : un rendement élevé, une durée de vie longue avec un grand nombre de cycle et une autodécharge⁴ faible.

Elle est constituée de deux électrodes de plomb et d'oxyde de plomb plongées dans un électrolyte composé d'eau distillée additionnée d'acide sulfurique.

Lors de la décharge, les électrodes se transforment en sulfate de plomb (dépôt solide). Cette réaction électrochimique des électrodes s'accompagne d'une production d'eau, baissant ainsi la densité de l'électrolyte. Lors de la recharge, la réaction d'oxydoréduction se déroule dans le sens inverse et les électrodes se désulfatent : l'électrode négative se transforme en plomb pur et l'électrode positive en dioxyde de plomb, transformation suivies de la régénération de l'électrolyte (mise en solution d'ions SO_4^-), voir la figure III-9 [56].

³ Elle correspond à la somme de la résistance électrique des matières solides et de la résistance électrolytique. Sa valeur dépend des matériaux utilisés, de l'état des composants et de la température.

⁴ Autodécharge : phénomène naturel correspondant à la lente décharge de la batterie non utilisée.

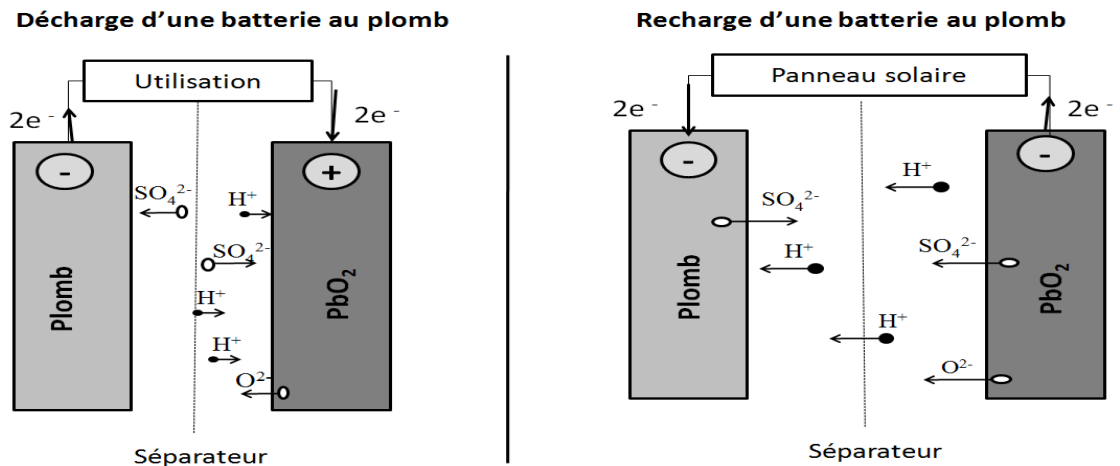
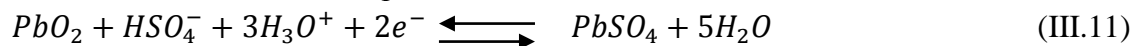


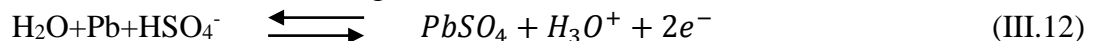
Figure 3-9 Réaction électrochimique au sein d'une batterie au plomb [54].

V.3.a. Equations des réactions électrochimiques lors de la charge et la décharge

- Réaction à l'électrode positive :



- Réaction à l'électrode négative:



Les batteries au plomb sont constituées de plusieurs cellules appelées « accumulateurs », la tension à ses bornes est de 2.05 V (pour les accumulateurs au plomb). En général, les batteries au plomb comprennent 6 accumulateurs disposés en série dans un carter commun pour délivrer une tension totale de 12 V.

V.3.b. Types de batteries au plomb

Selon la structure de l'électrolyte, deux types de batterie sont présentés :

- Les batteries ouvertes : les plus économiques ; elles renferment un électrolyte liquide libre. Elles demandent un entretien régulier qui consiste à rajouter de l'eau distillée, celle-ci se perdant par gazéification. En fin de charge, l'électrolyte s'électrolyse en décomposant l'eau en hydrogène sous forme gazeux. A chaque cycle se produit une petite perte d'eau qu'il faut compenser régulièrement ;
- Les batteries fermées ou étanche sont caractérisées par un électrolyte stabilisé par un gel de silicate de sodium ou par un matériau AGM (Absorbent Glass Mat), sorte de séparateur en microfibre de verre absorbant. Sous cet aspect, l'électrolyte devient plus durable et confère aux batteries une durée de vie plus longue, soit le double des batteries ouvertes, à l'électrolyte libre [54].

Le tableau III-1 ci-dessous compare les principales batteries au plomb selon leur caractéristique technique.

Tableau 3-1 *Tableau comparatif des différentes batteries au plomb [56].*

Types de batteries		Cycles de vie à 80% du taux de décharge	Taux de décharge maximal (%)	Capacité (Ah)
Batteries acide-plomb ouvertes	Plaques minces solaires	250	50	80-730
	Plaques minces industrielles	75	80	700-1500
	Plaques tubulaires	1000	80	700-2000
Batteries acide-plomb étanches	AGM	1200	80	Jusqu'à 5000
	Batteries à électrolyte gélifié	1200	80	Jusqu'à 6000

V.4. Cycles et durée de vie

La durée de vie dépend essentiellement du nombre et de l'amplitude des cycles charge/décharge. D'une manière générale, le nombre de cycle est inversement proportionnel à la profondeur de décharge : par exemple, une batterie conçue pour fournir 400 cycles à 100% de décharge peut doubler le nombre de cycles en travaillant à 50% de décharge avec une bonne régulation.

La profondeur de décharge est le pourcentage de la capacité utilisée par rapport à la capacité de la batterie. Sa valeur optimale doit être comprise entre 10 et 50% et ne doit pas dépasser 80%. Au delà, apparait une sulfatation des plaques ayant pour conséquence une diminution de la durée de vie de la batterie, voir la figure III-10.

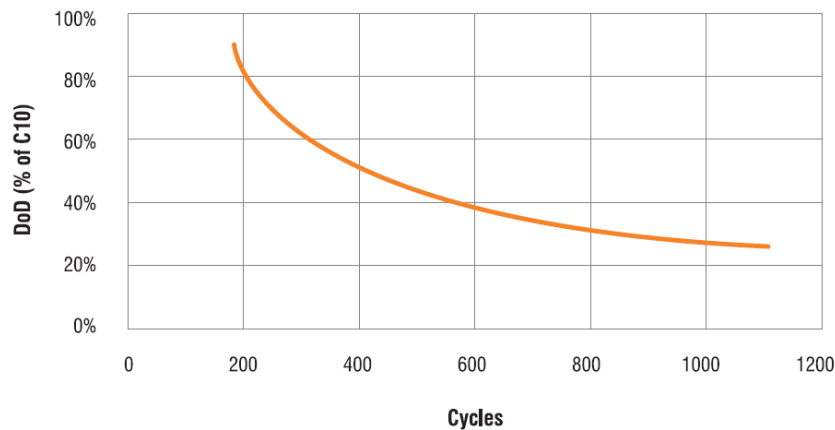


Figure 3-10 *Durée de vie d'une batterie en fonction de la profondeur de décharge [56].*

VI. Régulateurs de charge

La performance d'un système photovoltaïque non raccordé au réseau dépend, pour une large part, de l'efficacité à long terme des batteries. Pour qu'une installation dure longtemps et fonctionne bien, il faut que les batteries soient bien chargées et que leur état de charge demeure élevé. Pendant plusieurs mois, l'énergie fournie aux batteries pendant la journée par le r générateur photovoltaïque doit correspondre, en gros, à l'énergie puisée dans les batteries par la charge après le coucher du soleil.

Dans une installation solaire photovoltaïque bien gérée, les batteries ne doivent pas risquer d'être endommagées par une décharge profonde provoquée par une surconsommation de la charge ou par une surcharge provoquée par le courant de charge des modules. Les régulateurs de charge intégrés à l'installation solaires photovoltaïque ont précisément pour fonction de gérer l'énergie électrique produite par les modules et de protégé les batteries, mais aussi de servirai de connexion centralisée a l'ensemble des composant du système [55].

VI.1. Fonctions du régulateur

VI.1.a. Protection contre les surcharges

L'une des principales fonctions du régulateur est d'empêcher la surcharge se produisant en fin de charge de la batterie, le régulateur intervient juste avant la surcharge de la batterie, c'est-à-dire au début de la gazéification, en réduisant l'apport énergétique, voir la figure III-11.

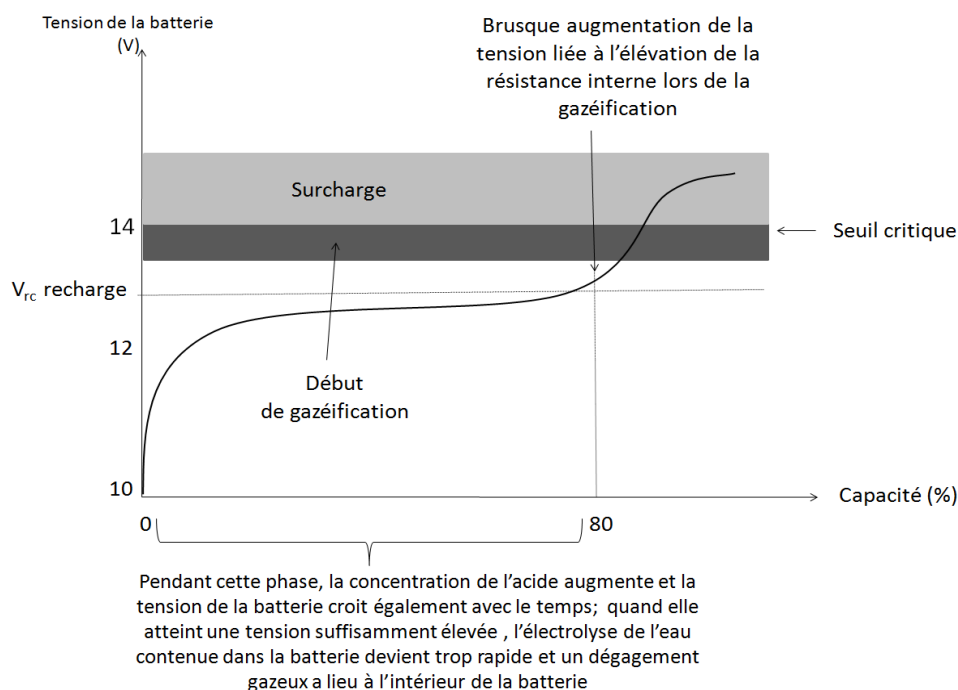


Figure 3-11 Evolution de la tension lors de la charge [54].

VI.1.b. Protection contre les décharges profondes

L'autre fonction principale du régulateur est d'empêcher la décharge complète de la batterie fortement nuisible à sa durée de vie si elle se répète régulièrement (figure III-12). Le régulateur doit donc couper l'alimentation des appareils connectés sur la batterie lorsque la tension de celle-ci est descendue en dessous du seuil critique.

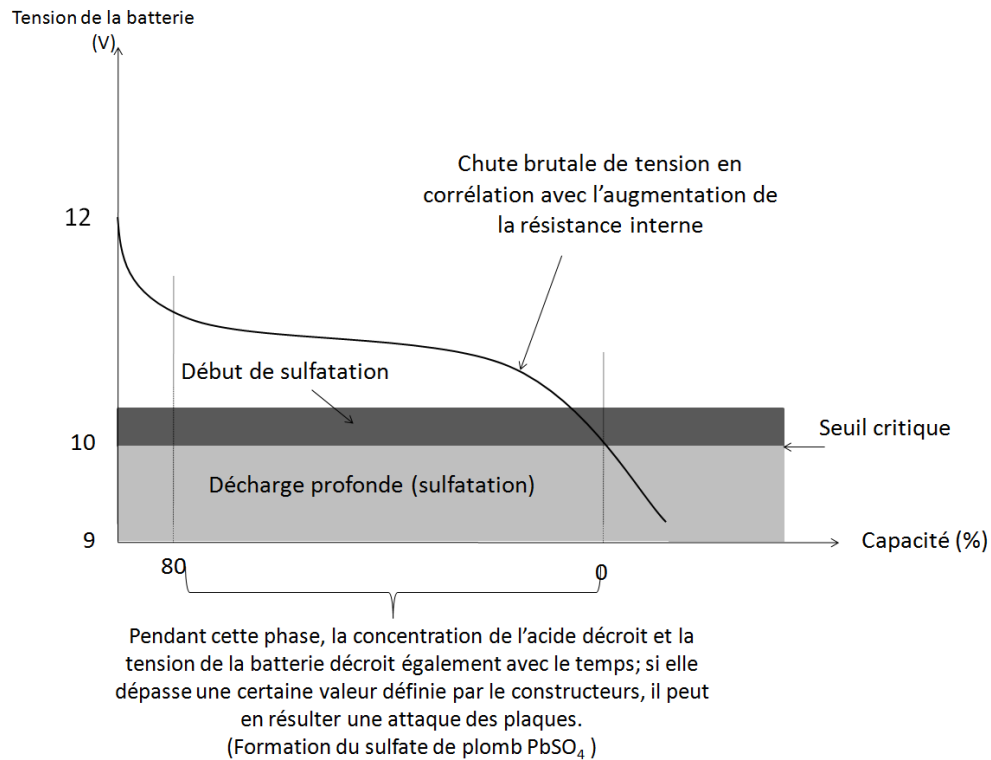


Figure 3-12 Evolution de la tension lors de la décharge [54].

VI.2. Technologies des régulateurs

Il existe trois types de régulateurs de charge utilisant chacun une méthode différente de contrôle de charge :

Régulateur shunt : il s'agit du régulateur le plus simple à réaliser. Il intervient en déviation sur la batterie à l'aide d'un interrupteur et dissipe l'énergie excédentaire en chaleur : il contrôle la charge de la batterie en court-circuitant le générateur photovoltaïque lorsque la batterie atteint sa pleine charge (Figure III.13).

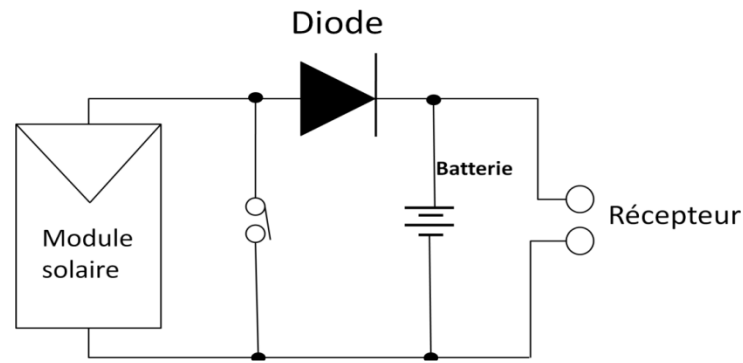


Figure 3-13 Schéma du régulateur shunt [54].

Le principe d'aiguillage est le suivant : le courant du module passe directement dans la batterie et dès que le seuil critique est atteint, le courant passe par l'interrupteur.

Régulateur série : ces régulateurs ouvrent un interrupteur placé en série avec la batterie selon la tension de celle-ci, afin de réduire la charge ou de l'arrêter complètement. Contrairement à ceux utilisés en shunt, les relais peuvent commuter pour laisser passer le courant vers un récepteur auxiliaire dès que la batterie est en plein charge (Figure III.14).

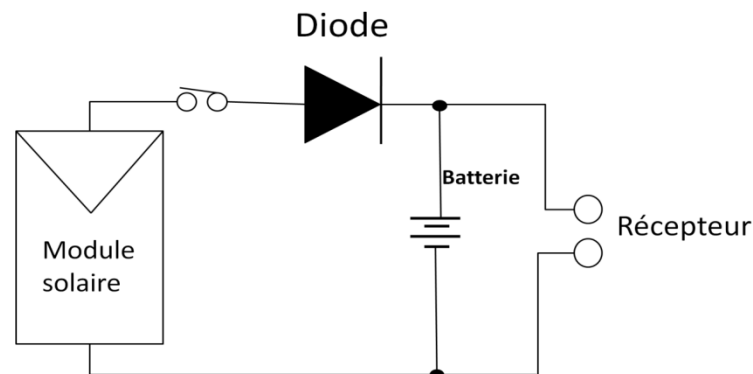


Figure 3-14 Schéma électrique du régulateur « série » [63].

Régulateur MPPT : « *Maximum Power Point Tracer* » utilise une électronique de conversion cc/cc pour suivre le point de puissance maximale de la courbe caractéristique (IV du chapitre III). La tension au point maximale d'un module est souvent plus élevée que la tension de charge de la batterie. En maintenant la tension de charge au point de puissance maximale les régulateurs MPPT accroissent de 10 à 35% la quantité d'énergie fournit par le panneau solaire photovoltaïque. Etant donné qu'ils peuvent également accepter des tensions plus élevées en provenance du module, ils peuvent être utilisés avec des modules à tension plus élevée (24V ou plus) et convertir le courant en 12V (où a la tension nominale de la batterie). On les trouve plutôt dans les installations de forte puissance, où l'optimisation de la production des panneaux solaires permet des réductions de coûts significatives.

PARTIE B

Etude Expérimentale

Chapitre 4

Techniques Expérimentales

I. Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons définir les différents systèmes (matériaux/électrolytes) étudiés. La composition chimique des alliages et solutions considérés sera donc exposée.

Nous présenterons aussi le matériel utilisé au cours des manipulations ainsi que les différentes techniques et procédures suivies. Nous détaillerons ainsi les méthodes d'enrobage, de polissage, d'attaque chimique, d'observation microscopique et d'essais de microdureté ayant permis une caractérisation microstructurale des alliages étudiés.

Nous aborderons aussi la caractérisation électrochimique des différents systèmes qui s'est faite suivant des essais de mesure du potentiel à circuit ouvert, des essais d'immersion et des essais de polarisation potentiocinétique.

Nous nous pencherons sur les méthodes suivies pour mener à bien une caractérisation des modules photovoltaïques et de leurs batteries, pour exposer enfin la façon dont nous nous sommes pris pour appliquer une protection cathodique aux différents alliages dans leurs milieux respectifs.

II. Matériaux et électrolytes

Nous avons considéré deux systèmes (matériau/électrolyte) dans cette étude :

_ Acier au carbone dans une solution acide d' H_2SO_4 1.5 normale ;

_ Laiton dans l'eau de mer ;

Le choix des matériaux et des milieux dans lesquels ils sont étudiés s'est fait de façon à ce que ces systèmes se rapportent à des cas qu'on trouve dans les conditions d'emploi industrielles.

Ainsi, le système laiton/eau de mer peut être identifié au cas des échangeurs de chaleur. L'acier au carbone dans sa solution acide représente des bacs de stockage de produits acides.

Nous allons, dans ce qui suit, définir chaque matériau et chaque milieu en détail.

II.1. Matériaux

Nous avons étudié deux matériaux différents dans ce travail, dans ce qui suit nous allons les aborder un à un afin d'en avancer le maximum d'informations.

Nous avons effectué la caractérisation chimique des différents matériaux étudiés à BCL « Base Centrale Logistique ».

Malheureusement, le technicien opérateur n'a pas pu réussir les essais de la caractérisation chimique pour le laiton ; donc, nous avons dû identifier cet alliage en comparant les différents résultats que nous avons obtenus (micrographies, microduretés, potentiels d'abandon et de corrosion) avec les données trouvées dans la littérature [63,64,65].

II.1.a. Acier au carbone

Les aciers au carbone sont utilisés depuis plus d'un siècle dans divers secteurs. Grâce à cette longue expérience et à de nombreuses études de corrosion, on connaît aujourd'hui relativement bien leur comportement.

Nous avons étudié un acier au carbone disponible sous forme de tôle de 1.5 mm, sa composition chimique en pourcentage massique de l'acier que nous avons étudié est rapportée dans le tableau IV-1.

Tableau 4-1 Composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone.

C	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Si	P	S
0.037	0.392	0.016	<0.005	<0.003	0.024	0.029	<0.005	0.077	0.007

II.1.b. Laiton

Les laitons sont des alliages de cuivre zinc qui sont très répandus dans les milieux marins, en particuliers dans les unités de dessalement d'eau de mer. Ils se distinguent à la fois par leur aspect et par leurs propriétés d'usage : caractéristiques mécaniques, aptitude à la déformation à froid, au moulage et à l'usinage ; cependant leur propriétés électrochimiques et tenue à la corrosion laissent à désirer. Ces alliages de cuivre sont souvent sujets au phénomène de la corrosion sélective dit de dézincification : la phase riche en zinc est préférentiellement attaquée chose qui laisse le matériau poreux et profondément attaqué.

Le tableau IV-2 présente la composition chimique du laiton que nous avons étudié ; c'est un laiton CuZn33 biphasé disponible sous forme de tôle de 1.6 mm.

Tableau 4-2 Composition chimique en pourcentage massique du laiton. CuZn33.

Cu	Zn	Pb	Sn	Al	Ni	Fe
66	33.5	0.05	0.1	0.02	0.3	0.05

II.2. Electrolytes

Nous considérons trois milieux dans ce travail, à savoir :

- De l'eau de mer prélevée dans la région de Chenoua – Tipaza ;
- Une solution acide H₂SO₄ 1.5 normale ;

Des mesures nous ont permis de conclure que l'eau de mer étudiée est un milieu neutre de pH égal à 6.92, elle a aussi une salinité de 3.8% (soit 38 g/l de sels dissouts). Nous considérons que sa composition chimique est celle proposée par la littérature et rapportée sur le tableau [66,67].

Tableau 4-3 composition de l'eau de mer étudiée.

Ion chimique	Cl	Na	SO	Mg	Ca	K	HCO	Br	BO	Sr	F
Concentration (g/l)	19.345	10.752	2.701	1.295	0.416	0.39	0.145	0.66	0.24	0.13	0.1

Les deux solutions acides sont préparées au laboratoire afin d'obtenir les concentrations voulues. Leurs pH sont calculés et vérifiés par des mesures après la préparation.

Nous avons effectué une caractérisation (mesures pratiques et calculs théoriques) des différents milieux afin d'en savoir le plus de détail ; les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-4 [68].

Tableau 4-4 caractéristique des milieux d'étude.

Milieu électrolytique	Concentration	pH	Conductivité (S/m)	Résistivité ($\Omega.m$)	Composition chimique
Eau de mer	38 g/l (salinité)	6.92	5.18	0.193	Voir tableau IV-5
H ₂ SO ₄	1.5 normale	0.22	35.4	0.02825	40 ml d'H ₂ SO ₄ 98% pur dans un litre d'eau distillée

III. Préparation métallographique

III.1. Enrobage

Afin de faciliter et de rendre plus pratiques les différentes manipulations que subissent les matériaux ; comme le polissage, les essais de corrosion et de protection, nous avons appliqué un enrobage à chaud. Cette procédure consiste à piéger un petit échantillon de forme irrégulière dans une résine polymère thermodurcissable qui le recouvrera, ne laissant apparaître qu'une surface définie à priori par un échantillonnage adéquat. Cette technique est primordiale au déroulement de l'étude, dans la mesure où elle assure une certaine maniabilité des échantillons, et donc, facilite toutes les manipulations à venir.

La figure IV-1 montre l'enrobeuse avec laquelle nous avons travaillé. C'est en fait une presse à chaud de modèle *metkon METAPRESS-A* dont le principe de fonctionnement est décrit ci-dessous :



Figure 4-1 Enrobeuse modèle metkon METAPRESS-A.

Un poinçon mobile est remonté jusqu'à ce qu'il dépasse le moule à l'aide d'un système hydraulique alimenté par un compresseur ; ensuite, l'échantillon est déposé dessus ; le poinçon mobile est redescendu à une distance correspondant à l'épaisseur voulue de l'échantillon enrobé. De la résine polymère (résine phénolique rouge) en poudre est introduite dans le moule de la presse et est coincée par le couvercle qui sert de poinçon fixe. Tandis que le poinçon mobile est poussé vers le haut, en intervalles constants, la matrice chauffe jusqu'à atteindre une température de 150 °C, la résine englobant l'échantillon est maintenue à cette température pendant 200 secondes pour assurer le frittage des granulats de la poudre thermodurcissable ainsi qu'une bonne adhérence. L'opération se termine par un refroidissement à l'eau ; l'échantillon enrobé est ensuite retiré après l'enlèvement du couvercle.

III.2. Polissage

Le polissage est une étape nécessaire pour amener le matériau à l'état de surface requis pour des manipulations postérieures comme l'observation microscopique ou encore les essais de corrosion⁵.

Cette technique consiste à abraser la surface, à l'aide de disques de papiers abrasifs, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse de rotation est de 200-300 tr/min. La diminution de la taille des grains abrasifs d'un papier à l'autre permet d'affiner progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne de la surface à observer.

⁵ Sachant que l'état de surface d'un matériau peut avoir des répercussions conséquentes sur son comportement électrochimique, nous avons pris le soin de polir les échantillons avant chaque essai de corrosion

La figure IV-2 montre la polisseuse que nous avons utilisée.



Figure 4-2 Polisseuse utilisée.

Dans le cadre de ce travail, nous travaillerons sur différents matériaux, il faut donc préciser que nous avons consacré à chaque matériau une série de papiers abrasifs (de granulométrie allant de 1000 à 4000 pour les alliages ductiles, et de 800 à 2500 pour les aciers) pour éviter toute contamination des échantillons.

Le polissage de finition est effectué avec un papier feutre de velours imbibé d'une suspension d'alumine. Cette dernière étape a pour objectif d'enlever les rayures qui subsistent aux polissages précédents, et amener ainsi l'échantillon à un état de surface miroir prêt pour l'attaque chimique.

III.3. Attaque chimique

L'attaque chimique est faite avant de procéder à l'observation microscopique ; elle permet d'obtenir un maximum d'informations sur la surface du matériau. Nous exposons un matériau à un réactif chimique agressif, chose qui causera la mise en évidence des joints de grains et la révélation, d'une façon claire et nette, de la microstructure du matériau.

Pour chaque matériau, nous avons choisi le réactif le mieux adapté ; les choix des réactifs, des conditions d'application ainsi que de la durée d'attaque sont rapportés dans le tableau IV-5 [69,70,71,72].

Après l'attaque, les échantillons sont rincés à l'eau de robinet, puis à l'eau distillée ; après, ils sont séchés à l'air comprimé. Un dernier nettoyage à l'acétone est effectué pour s'assurer de l'effet miroir.

Tableau 4-5 Réactifs chimiques des différents matériaux.

Matériau	Réactif	Composition	Application	Durée d'attaque	conditions d'application
Laiton	Réactif pour les laitons	<ul style="list-style-type: none"> - 30 ml d'HCl - 10 g de FeCl₃ - 120 ml d'eau distillée 	Révèle les défauts et fissures ainsi que les joints de grain et les différentes phases	De 30 à 60 secondes	Immersion à la température ambiante, rinçage et séchage
Acier au carbone	Réactif de Nital	<ul style="list-style-type: none"> - 100 ml d'éthanol - 7 ml d'acide nitrique 	Met en évidence les joints de grain	10 à 60 secondes	Le réactif peut être explosif si la concentration dépasse les 10%

III.4. Observation microscopique

Nous utilisons la microscopie optique pour la caractérisation métallographique, ainsi que pour l'observation de la microstructure après les essais de corrosion et de microdureté.

Les observations sont faites par un microscope optique de type OPTIKA M-789 de grossissement de 50, 100, 200 et 500, relié à une caméra, figure IV-3. Les micrographies ont été prises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'image Optikaview2 qui permet de lire et de sauvegarder les images.



Figure 4-3 microscope optique de type OPTIKA M-789 avec acquisition d'image sur ordinateur.

III.5. Microdureté

La mesure de microdureté correspond à la résistance à la pénétration locale du matériau considéré au niveau microscopique. Le résultat dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et

du mode de pénétration. Le pénétrateur, de forme variable, est suffisamment dur pour ne pas être déformé par le matériau à essayer.

Dans notre étude nous utilisons un microduromètre de modèle *Mitutoyo* figure IV-4 muni d'un pénétrateur de type Vickers (qui est une pyramide de diamant à base carrée où l'angle entre les deux faces opposées est de 136°) et d'un microscope optique aux grossissements 100 et 500.



Figure 4-4 Microduromètre de modèle *Mitutoyo*.

Comme illustré dans la Figure IV-5, la pyramide est appliquée sur le métal avec une charge F , après suppression de la charge, persiste dans le métal une empreinte carrée. La mesure de la longueur de la diagonale de l'empreinte, moyenne des deux diagonales, se fait à $0,002$ mm près, grâce à un microscope micrométrique lié à la machine.

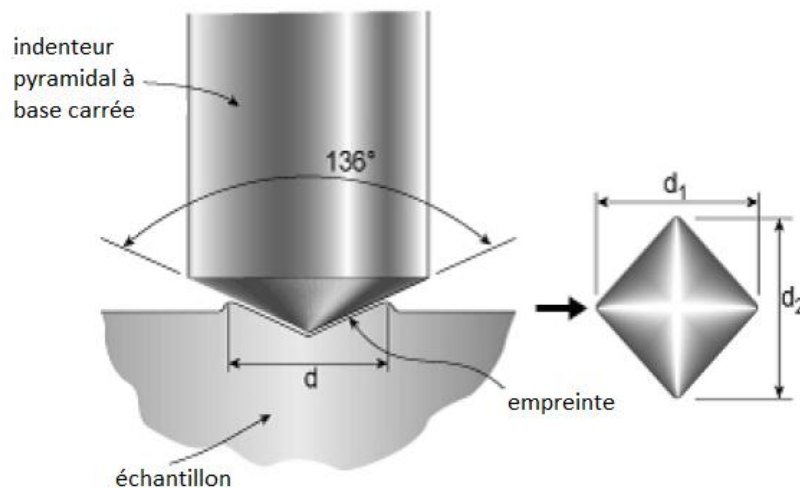


Figure 4-5 Exécution et mesure de la microdureté Vickers [73].

La valeur de la microdureté est affichée directement sur l'écran de contrôle après être calculée par l'expression suivante :

$$HV = 0.189 \frac{F}{D^2} \quad \text{Où :} \quad F = \text{charge appliquée} \quad (\text{IV.1})$$

$$D = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad \text{la diagonale moyenne de l'empreinte} \quad (\text{IV.2})$$

Nous avons utilisé deux charges suivant le type du matériau étudié : 0.5 kgf dans le cas des aciers (inoxydable et au carbone), et 0.3 kgf dans le cas des alliages ductiles (laiton et aluminium).

La valeur finale de microdureté HV relevée est la moyenne de 45 mesures consécutives couvrant une bonne partie de la surface de l'échantillon. Les mesures ont été réparties en trois lignes distancées de 200 microns, chaque ligne comportant 15 empreintes distancées de 100 microns.

IV. Suivi du potentiel d'abandon

La mesure du potentiel d'abandon est l'une des techniques électrochimiques les plus simples permettant de suivre l'évolution du potentiel d'un matériau immergé dans un milieu en traçant la courbe $E=f(t)$. Elle permet ainsi d'avoir une première idée du comportement de l'interface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...). Elle consiste à plonger l'échantillon dans la cellule de corrosion contenant l'électrolyte et de mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence au calomel saturé, à travers un multimètre BK PRECISION 2831E avec un système d'acquisition relié à un ordinateur. La valeur et le signe du potentiel dépendent de la composition du matériau, de la température et de l'hydrodynamique de l'électrolyte. Dans notre cas l'électrode est laissée à l'abandon jusqu'à stabilisation de son potentiel. L'état stationnaire est atteint au bout de 1h.

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [74].

Les courbes de la Figure IV-6 illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps [64].

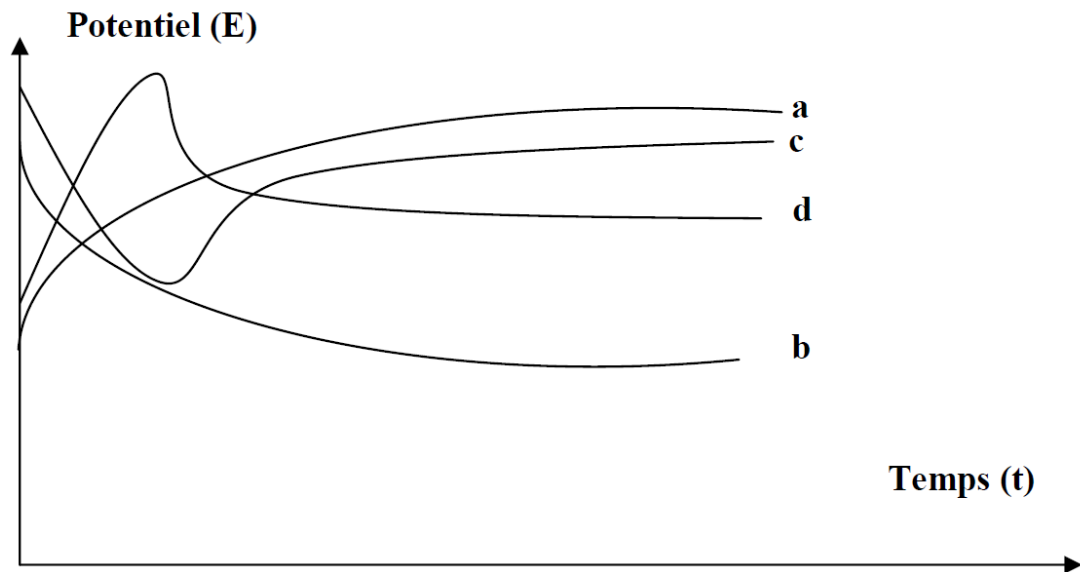


Figure 4-6 Variation des potentiels d'abandon en fonction du temps [75].

Cette évolution peut donner une indication sur les phénomènes de corrosion ou passivation :

Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps (devient de plus en plus anodique), c'est le cas d'une réaction de passivation conduisant par exemple à la formation sur la surface du métal d'un produit de corrosion insoluble, adhérent, compact et par conséquent d'une couche protectrice.

Courbe b : Le potentiel devient de plus en plus cathodique, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal (le potentiel de l'électrode devient de moins en moins noble).

Courbe c : Le potentiel va d'abord vers des valeurs négatives (cathodiques) puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'un début d'attaque suivie d'une passivation.

Courbe d : Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers de valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps (disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion).

V. Essais électrochimiques de polarisation potentiostatique

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques de polarisation potentiostatique s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent [76].

V.1. Montage potentiocinétique

Le montage potentiocinétique que nous avons utilisé pour tracer les courbes de polarisation est illustré à la figure IV-7. Il comprend une cellule de corrosion et un potentiostat. Un agitateur *IKA RET* permet de maintenir le milieu agité (250 tours par minute).

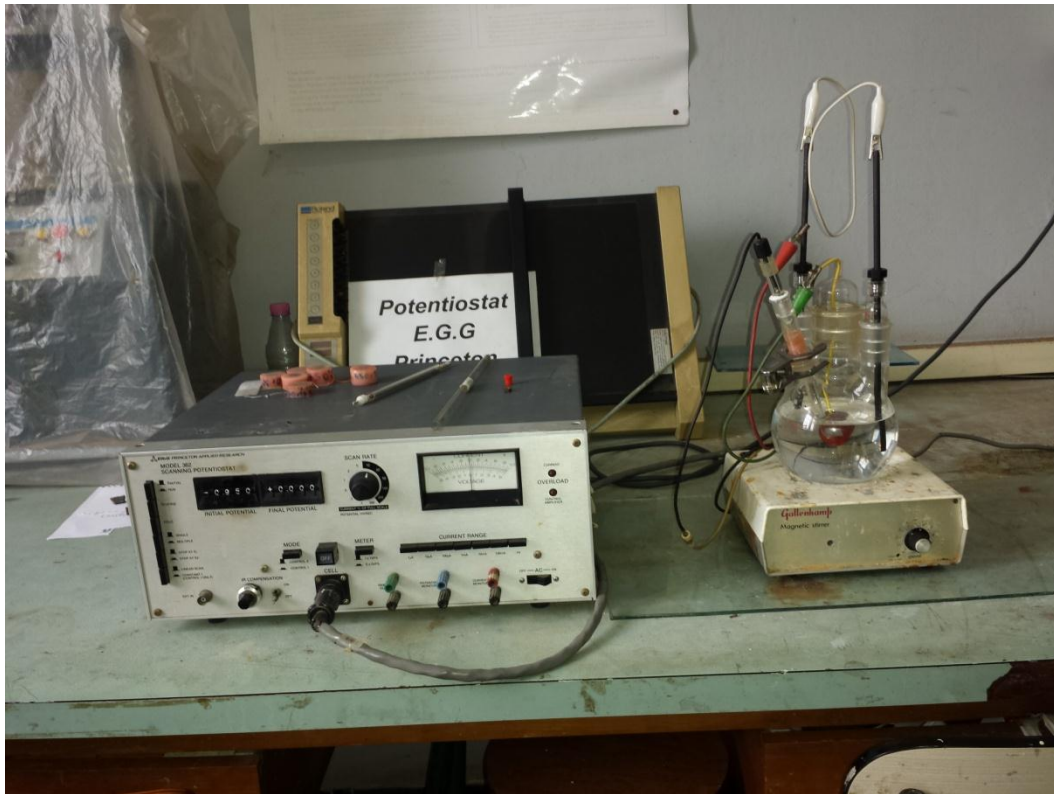


Figure 4-7 Montage potentiocinétique.

V.1.a. Cellule de corrosion

Le montage de la cellule électrochimique utilisée dans notre étude est illustré sur la figure IV-8, cette cellule est constituée d'un porte-échantillon, une électrode de référence ECS⁶ (Électrode au Calomel Saturé correspondant au système $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) et de deux contre-électrodes en graphite.

L'électrode de référence sert à mesurer le potentiel imposé à l'électrode de travail, alors que les contre-électrodes servent à mesurer le courant parcouru par celle-ci.

⁶ Le potentiel de l'ECS à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de $E = 0,2412 \text{ V}$ à 25 °C

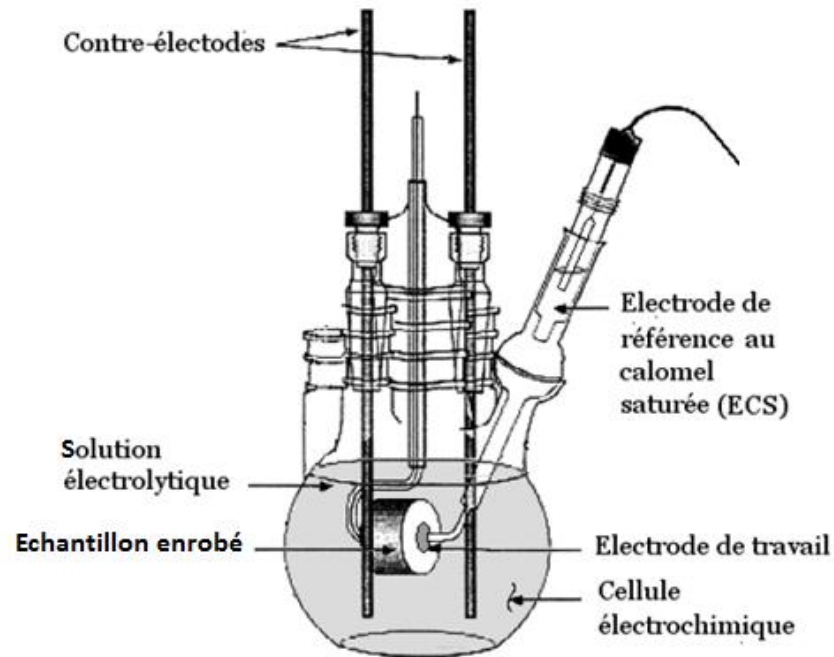


Figure 4-8 Montage de la cellule électrochimique.

V.1.b. Potentiostat

Nous avons utilisé un potentiostat de modèle EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH 362, représenté sur la Figure IV-9, pour imposer à l'électrode de travail des potentiels allant de la zone de comportement cathodique jusqu'à la zone de comportement anodique. Le potentiostat servira aussi à la lecture des intensités débitées dans la chaîne électrolytique.



Figure 4-9 Potentiostat modèle EG&G.

La zone où le comportement électrochimique d'un matériau passe du caractère cathodique au caractère anodique est la zone la plus intéressante dans les essais de polarisation électrochimique ; c'est pour cette raison que nous effectuons les essais de mesure du potentiel libre à priori pour situer approximativement le potentiel de corrosion. Cette information servira ensuite à affiner le balayage potentiostatique dans cette zone pour prélever des mesures précises. Nous effectuons donc un balayage

potentiostatique à intervalles de 50 mV dans les régions autres que la zone tafelienne où le balayage se fait à intervalles de 10 mV pour le plus possible de précision.

V.2. Méthodes d'analyse électrochimique

V.2.a. Polarisation d'électrode

Le courant de corrosion est déterminé par la polarisation de l'électrode. Cette technique repose sur le fait de déséquilibrer l'échantillon en favorisant soit le comportement anodique, soit le comportement cathodique. Donc, on applique un potentiel autre que le potentiel naturel d'abandon⁷ et le métal est ainsi parcouru par un courant global non nul. La valeur de l'écart ΔE entre les potentiels imposés rapporté au potentiel d'abandon est appelée « polarisation ».

La figure IV-10 représente cette méthode dans un cas illustratif simple où la réaction anodique est la dissolution du métal M à l'état n -valent, la réaction cathodique est la réduction des protons H^+ .

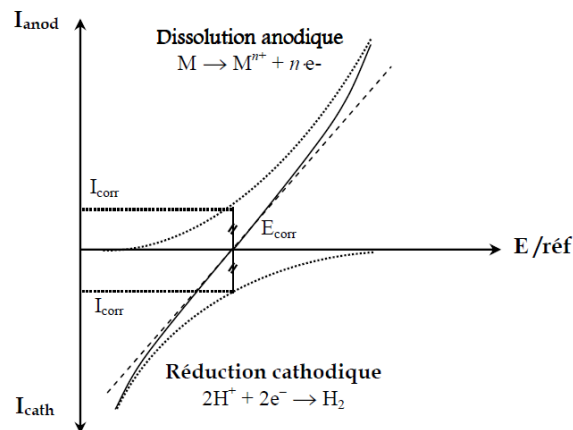


Figure 4-10 Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique [17].

VI. Exploitation de la courbe de polarisation

L'exploitation des courbes $i = f(E)$ nous permet d'accéder aux paramètres de la corrosion suivants : potentiel et densité de courant de corrosion (E_{corr} et i_{corr}), résistance à la polarisation (R_p) et vitesse de corrosion (V_{corr}). Cette exploitation peut se faire par deux méthodes.

⁷ Pour une électrode subissant une corrosion, $E_{\text{ab}} = E_{\text{corr}}$ dans la plupart des cas. Mais par exemple dans le cas d'une passivation, ces deux paramètres ne seraient absolument pas équivalents. Ainsi, nous utiliserons le terme E_{corr} pour établir les équations classique de l'électrochimie et le terme E_{ab} dans la définition des protocoles expérimentaux et dans la présentation des résultats.

VI.1. Méthode de Tafel

La courbe $i = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultants d'une combinaison des processus anodiques et cathodiques à l'interface métal/solution. L'impossibilité de calculer i_{corr} , conduit à exploiter la courbe courant-tension à l'échelle semi logarithmique $\ln(i)=f(E)$. En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. Figure V-11, illustre l'extrapolation des branches anodique et cathodique.

Les deux paramètres de corrosion, E_{corr} (V/ECS) et i_{corr} (A/cm²), sont obtenus à partir des coordonnées (abscisse et ordonnée) du point triple correspondant à l'intersection de l'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique, et de la droite verticale passant par le pic que fait la courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi-logarithmiques ($\ln|i|=f(E)$).

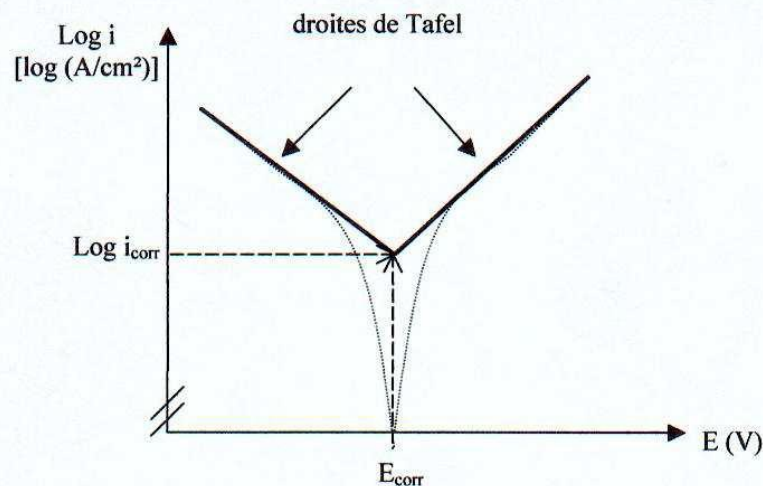


Figure 4-11 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

VI.2. Résistance de polarisation, relation de Stern et Geary

La courbe de polarisation au voisinage de E_{corr} peut être assimilée à un tronçon linéaire comme on peut le voir sur la Figure V-10.

L'exploitation de ce tronçon linéaire permet de calculer la résistance de polarisation R_p qui correspond à la pente de la droite $i = f(E)$, selon l'équation IV.4. L'intervalle de validité de cette méthode reste de 20 mV autour de E_{corr} [22].

$$R_p = \frac{dE}{di} E_{corr} (\Omega \cdot cm^2) \quad (IV.4)$$

Il est à noter que R_p et i_{corr} sont liés encore par la relation de Stern- Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3R_p} \cdot \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (IV.5)$$

La vitesse de corrosion est ensuite déduite de i_{corr} en se basant sur la loi de Faraday :

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i_{corr}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (IV.6)$$

où : i_{corr} : intensité du courant de corrosion (A/cm^2),
 n : le nombre d'électrons de valence
 F : la constante de Faraday égale à $96500 C/mol$
 M : la masse molaire (g/mol)
 ρ : la masse volumique (g/cm^3)

VII. Caractérisation des panneaux Photovoltaïques

Dans le cadre de notre travail les panneaux photovoltaïques sont utilisés comme appoint alimentant les batteries (l'alimentation étant asservie par un système de régulation) qui débiteront un courant qui servira à la protection cathodique des différents échantillons.

Nous avons utilisé deux panneaux photovoltaïques de cellules polycristallines identiques figure IV-12, modèles Suntech STP050D – 12/MEA. Les caractéristiques des panneaux sont directement obtenues des fiches techniques fournies par le constructeur, elles sont rapportées dans le tableau IV-6. Les résultats des fiches techniques sont obtenus à partir de tests effectués sous des conditions normalisées dites STC (Standard Test Conditions) ; tableau IV-7.



Figure 4-12 Panneau photovoltaïque, modèle SUNTECH STP050D-12/MEA.

Tableau 4-6 Caractéristiques du panneau solaire.

Puissance maximale (P_{max})	Courant à P_{max} (I_{mp})	Tension à P_{max} (V_{mp})	Courant court-circuit (I_{cc})	Tension circuit ouvert (V_{oc})	Dimensions		
					Longueur	Largeur	Epaisseur
50 W	2.93 A	17.4 V	3.13 A	21.8 V	665 mm	631 mm	30 mm

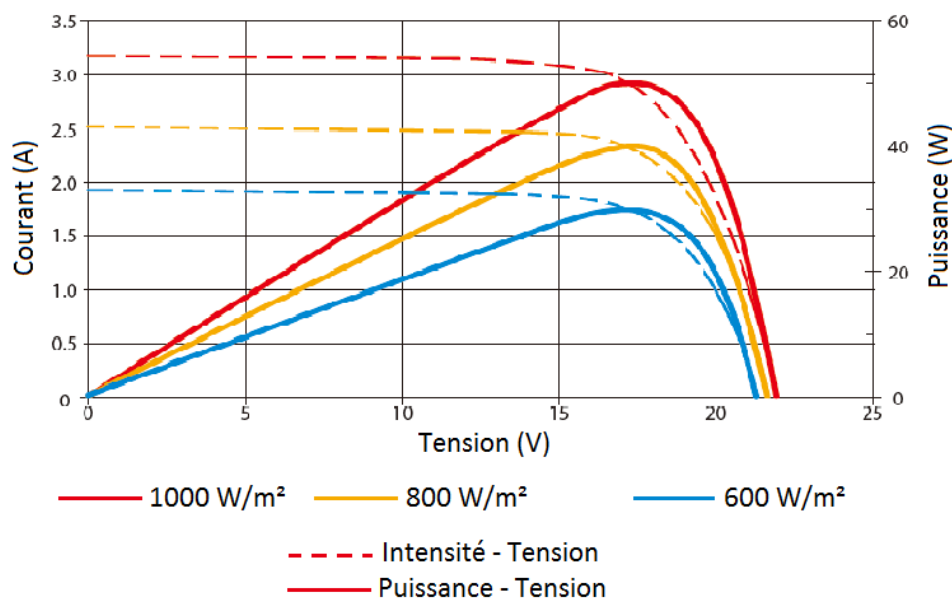
Tableau 4-7 Conditions normalisées (STC)

Condition STC (Standard Test Conditions)	Température (°C)	Rayonnement solaire (W/m ²)	Spsectre solaire
	25	1000	AM 1.5 normalisé (1,5 fois la masse atmosphérique traversée par un rayon de soleil si celui-ci est au zénith)

Sachant que les conditions STC sont rarement rencontrées et sont donc très optimistes, et que les panneaux sont datent de l'année 2012 ; nous avons mené des essais supplémentaires pour permettre une caractérisation plus détaillée nous donnant un maximum d'informations sur l'état actuel des panneaux.

VII.1. Caractéristique courant – tension, puissance – tension

Les courbes courant – tension et puissance – tension fournies par le constructeur sous les conditions normalisées STC sont illustrées dans la figure IV-13.

**Figure 4-13** Courbes caractéristique u panneau solaire.

Si l'on met la cellule en court circuit, la cellule ne délivre aucune puissance ($V=0$), de même, si on mesure la tension sans mettre de charge pour faire débiter du courant ($I=0$), on est en circuit ouvert, donc la puissance électrique est nulle. Dans ces deux cas de figure, nous avons mesuré deux caractéristiques importantes d'une cellule : le courant de court-circuit I_{cc} et la tension en circuit ouvert U_{co} .

Entre ces deux points, nous plaçons une résistance variable allant de 1 à 7 ohms pour faire varier l'intensité et le potentiel afin de tracer une caractéristique courant – tension. Le dispositif expérimental est illustré sur la figure IV-14.

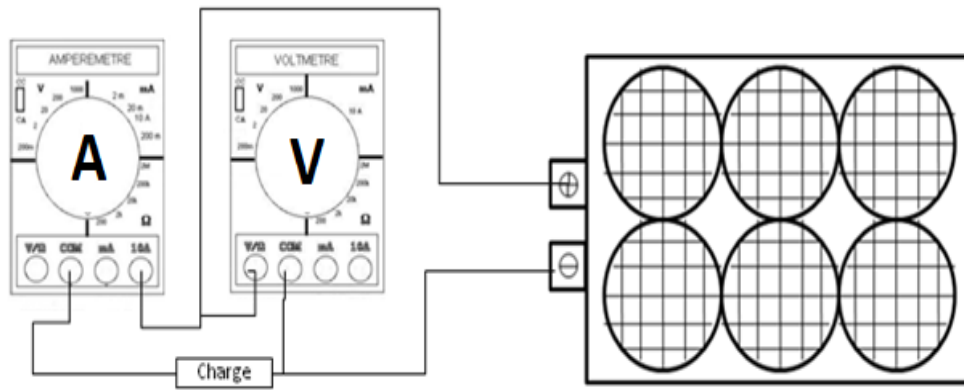


Figure 4-14 Dispositif expérimental pour tracer les courbes caractéristiques du panneau solaire.

Nous partons d'une résistance nulle en branchant un ampèremètre aux bornes du panneau pour mesurer le courant de court circuit I_{cc} . La tension est alors nulle. Puis nous branchons la résistance variable et nous relevons alors simultanément le courant et la tension. Nous répétons cette opération sept fois en faisant varier la résistance afin d'obtenir les mesures de la tension et du courant qui permettront le tracé des deux courbes U en fonction de I et P en fonction de U .

VII.2. Caractéristique courant - temps, tension - temps

Afin de tracer le profil de l'intensité de court-circuit I_{cc} et de la tension à circuit ouvert U_{oc} en fonction du temps, et ce pour avoir une idée sur ce que peut débiter le panneau en fonction du temps ; nous avons fait des mesures de l'aurore au crépuscule, à intervalles temporels fixe (15 minutes entre les mesures). La figure IV-15 schématise le circuit monté pour ce faire.

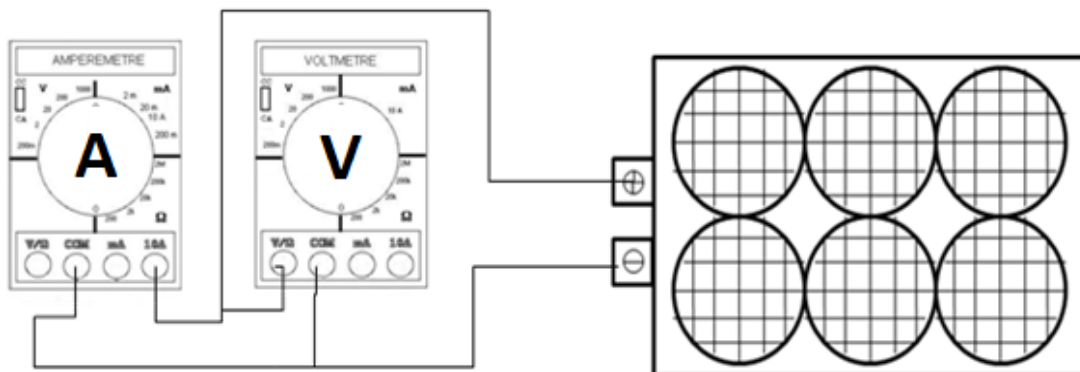


Figure 4-15 Dispositif expérimental pour tracer le profil de l'intensité et la tension du panneau solaire en fonction du temps.

VIII. Caractérisation des batteries

Les batteries constituent le système déversoir de l'énergie nécessaire à la protection cathodique. Nous avons utilisé deux batteries identiques de modèle Sunlight SPA 12 -1.3 Valve Regulated Lead Acid Batteries figure IV-16. Les caractéristiques tirées des fiches techniques du constructeur sont rapportées sur le tableau IV-8.



Figure 4-16 Batterie modèle Sunlight SPA 12 1.3.

Tableau 4-8 Caractéristiques des batteries.

Tension nominale (V)	Capacité nominale (Ah)	Dimensions (mm)			Poids (kg)	Courant maximum (A)		Résistance interne (mΩ)
		L	W	h		Charge	Décharge	
12	1.3	97	43	52	0.61	0.5	18	95

Pour avoir une idée sur l'état et le comportement des batteries lors de la charge et de la décharge, nous avons fait des tests complémentaires. Afin de protéger les batteries contre les surcharges et les décharges profondes, nous utiliserons un régulateur de charge de modèle « STECA 10.10 F » illustré dans la figure IV-17. Ces caractéristiques sont présentés dans l'annexe V.



Figure 4-17 Régulateur modèle « Steca » 10.10F.

VIII.1. Profil de charge

Nous avons monté le circuit illustré sur la figure IV-18 afin d'obtenir le profil des variations de la tension et de l'intensité aux bornes de la batterie.

L'essai de charge est effectué de la matinée à l'après-midi et dure environ 7 heures; la batterie et le panneau sont connectés au régulateur qui, par un système automatique, calcule l'intensité qu'il faut pour assurer les 12 V et la puissance crête nécessaires à une optimisation de la charge de la batterie.

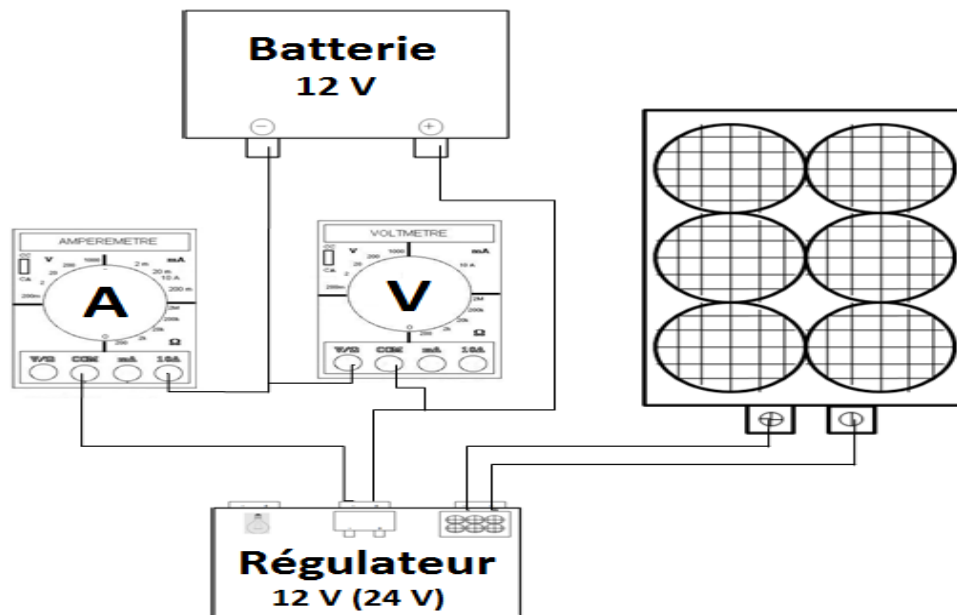


Figure 4-18 Dispositif utilisé pour obtenir le profil charge.

Un voltmètre est placé en parallèle entre les bornes de la batterie pour mesurer la tension de charge ; aussi, un ampèremètre est branché en série pour relever les valeurs d'intensité ; les mesures sont prélevées simultanément à intervalles constants (15 minutes) ce qui permettra de tracer le profil de charge de la batterie.

VIII.2. Profil de décharge

La figure IV-19 illustre le dispositif utilisé pour obtenir le profil de décharge.

La batterie est connectée au régulateur et à une charge (ampoule électrique 12 V – 50 W). Le rôle du régulateur dans ce cas est de protéger la batterie contre les décharges profondes éventuelles.

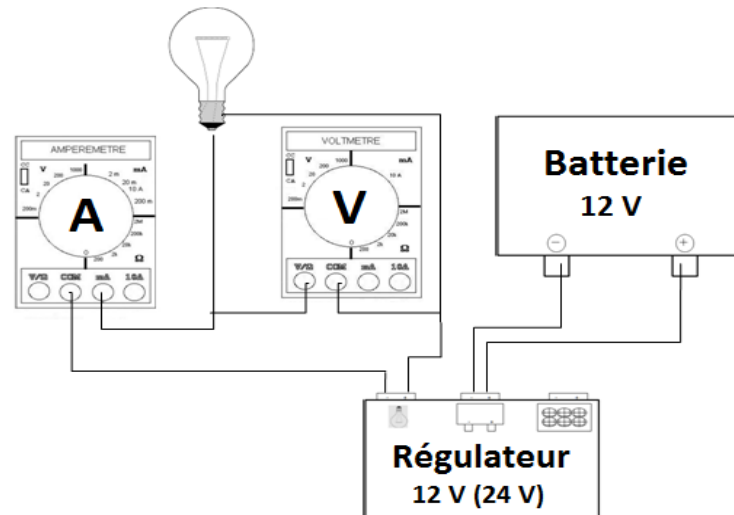


Figure 4-19 Dispositif utilisé pour obtenir le profil de décharge.

Nous utilisons un voltmètre et un ampèremètre placés en aval du régulateur afin de prélever, à des intervalles de 15 minutes, les mesures de tension et d'intensité de décharge.

IX. Protection cathodique

Afin de réaliser la protection cathodique par courant imposé à partir de panneaux photovoltaïques des différents matériaux dans leurs milieux respectifs en laboratoire (figure IV-20), nous avons eu besoin de calculer leurs intensités et potentiels de protection respectifs pour enfin monter le dispositif schématisé sur la figure IV-21.

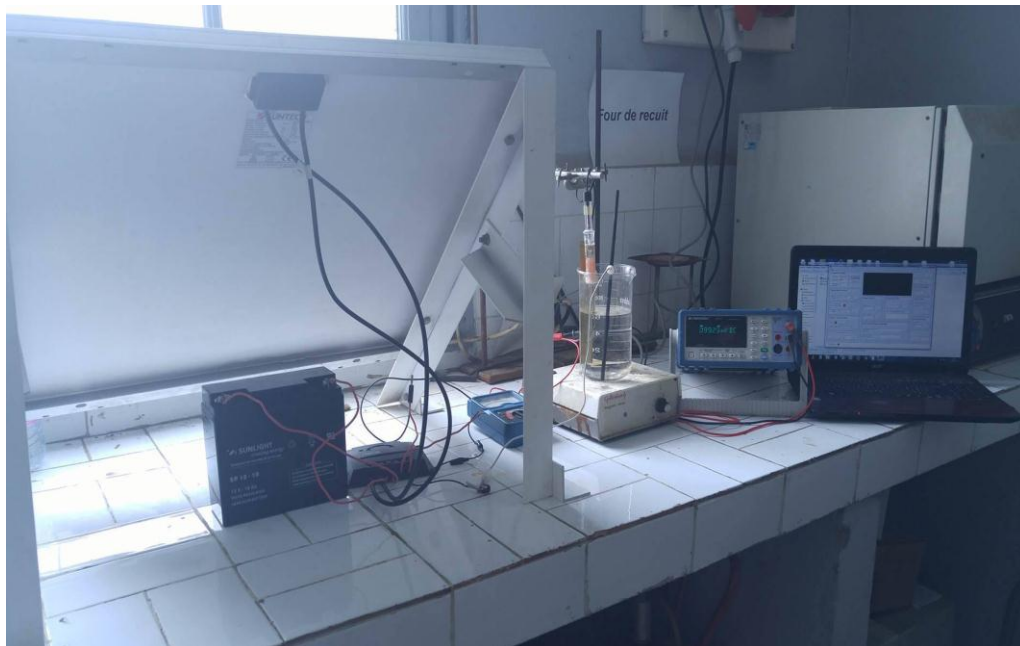


Figure 4-20 Dispositif De la protection cathodique par courant imposé.

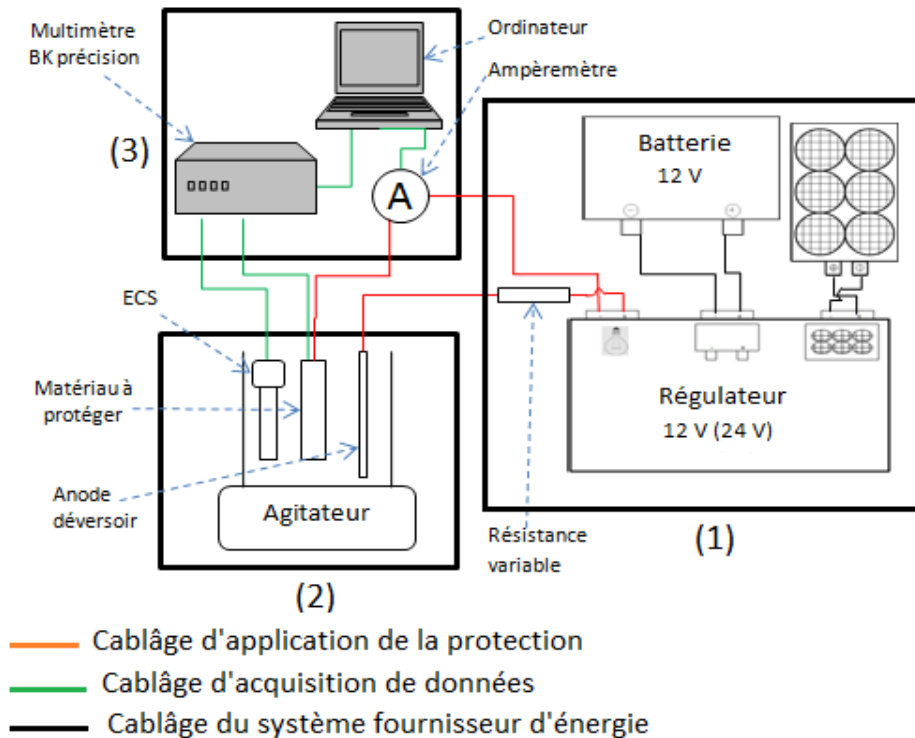


Figure 4-21 Dispositif de la protection cathodique par courant imposé.

Le montage peut être divisé en trois parties :

_ **Système à protéger** : c'est le système demandeur d'énergie. Cette partie contient le métal à protéger contenu lui-même dans son électrolyte, et une anode déversoir en graphite. La source d'énergie (débite) fait circuler un courant positif à travers l'anode en graphite ; qui le déversera dans la solution qui, à son tour, le passera au métal qui sera donc polarisé cathodiquement (son potentiel diminuera) et sera donc protégé. Donc, cette partie est d'une importance capitale pour achever la protection. Il est à noter que l'électrode déversoir et le métal à protéger doivent impérativement être en contact électrique dans l'électrolyte ;

_ **Source d'énergie** : c'est le système fournisseur d'énergie. C'est la partie comportant le module photovoltaïque, la batterie et le régulateur. C'est en réalité la batterie qui est responsable de débiter le courant de protection nécessaire à l'abaissement du potentiel du métal à un seuil tolérable (suivant que l'on veuille appliquer une protection totale ou partielle) ; le panneau photovoltaïque sert à recharger la batterie pour assurer l'autonomie du système de protection, alors que le régulateur assure une recharge optimale de la batterie. Afin d'imposer un courant de protection voulu (calculé), nous utilisons des résistances variables ;

_ **Système d'acquisition de données** : nous tirons les mesures du courant de protection appliqué, et des potentiels sous lesquels est soumis le métal à protéger, à partir d'un ampèremètre et du multimètre BK PRECISION 2831E relié à un ordinateur. Le

prélèvement automatique des mesures se fait tout le long de l'essai de protection (environ 8 heures) et se fait toutes les deux secondes.

Nous allons détailler la procédure suivie pour calculer les potentiels et les courants de protection dans les deux cas : protection totale ou partielle.

IX.1. Potentiel seuil de protection

Chaque métal plongé dans un électrolyte possède un potentiel seuil qui, une fois atteint, confère au matériau la qualité d'être en immunité électrochimique : La corrosion du métal devient alors théoriquement impossible. Si nous faisons en sorte que le métal ait un potentiel inférieur ou égal à ce seuil, nous sommes dans le cas de la protection cathodique totale, dans le cas contraire, nous sommes dans le cas de la protection cathodique partielle figure IV-22.

Ce potentiel seuil se calcule difficilement en théorie à cause des complications qui se passent à l'interface. Des critères empiriques permettant de savoir le potentiel seuil se sont alors développés au fil des années ; les professionnels se tournent souvent vers ces critères expérimentaux qui se sont montrés efficaces.

La figure IV-22 illustre la méthode que nous avons suivie pour pouvoir déterminer le potentiel seuil de protection cathodique.

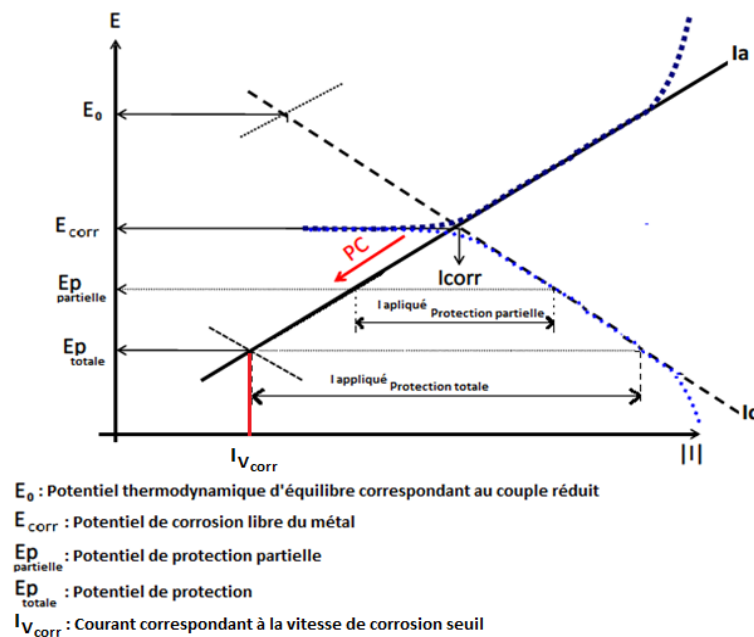


Figure 4-22 La méthode suivie pour déterminer le potentiel seuil de la protection cathodique[79].

Nous procédons de la façon suivante : la norme « EN 12954 :2011 » stipule que la vitesse de corrosion $0.10 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ est très faible, et donc tolérable sur le plan pratique.

Nous en tirons, suivant la loi de Faraday, le courant correspondant $I_{V_{corr}}$. Ensuite, nous extrapolons la courbe anodique : le potentiel seuil peut donc être identifié comme l'intersection de la droite correspondant à la vitesse seuil, et la droite anodique extrapolée [77].

Cette technique spécifique d'extrapolation est celle que nous avons utilisée pour effectuer une évaluation du potentiel requis pour atteindre un niveau satisfaisant de protection cathodique du matériau.

IX.2. Courant de protection

Nous partons de l'équation de Butler – Volmer pour déterminer la densité de courant que nous devons appliquer pour réaliser la protection :

$$i_{app} = i_c = -i_{corr} \exp \left[- \frac{E_{prot} - E_{corr}}{\beta_c} \right] \quad (IV.7)$$

Où :

i_{corr} : densité de courant de corrosion ;

i_c : densité de courant cathodique ;

E_{prot} : potentiel de protection ;

E_{corr} : potentiel de corrosion ;

β_c : la constante de Tafel cathodique.

Pour déterminer le courant total requis à la protection, la surface du matériau immergé dans l'électrolyte doit être incluse dans le calcul :

$$I_{app} = i_{app} \cdot S \quad (IV.8)$$

Le dispositif de protection cathodique par courant imposé peut être représenté par la figure IV-23, qui montre un circuit équivalent simplifié.

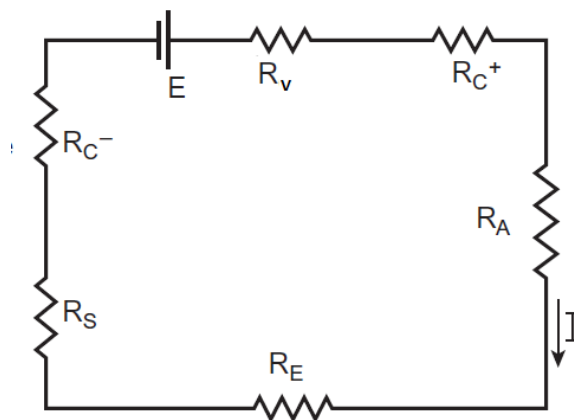


Figure 4-23 Circuit simplifié équivalent à la protection cathodique par courant imposé.

D'après le schéma ci-dessus, on voit que, pour établir le circuit global, six résistances en série doivent être considérées :

_ R_{C^+} et R_{C^-} : correspondent à la résistance des câbles positifs et négatifs, elle dépend de la longueur et la surface de section transversale du conducteur.

_ R_A : c'est la résistance anode- électrolyte, elle dépend de la forme, le nombre et l'espacement des anodes utilisées ainsi que de la résistivité de l'électrolyte. R_A est donné par la relation :

$$R_A = \left(\frac{0.00521\rho}{L} \right) \left[\ln \left(\frac{8L}{D} \right) - 1 \right]$$

Où ρ est la résistivité de l'électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}$), et L et D sont la longueur et le diamètre de l'anode (cm).

Dans notre cas, nous avons utilisé une anode cylindrique en graphite qui a une résistance calculée égale à $4.2 \times 10^{-6} \Omega$.

_ R_S : représente la résistance de la structure à protéger (c.-à-d. du matériau) et est pratiquement négligeable parce que les échantillons sont métalliques (donc très conducteurs) et de taille très réduite.

_ R_E : c'est la résistance de l'électrolyte ; chaque solution présente une conductivité, une résistivité et une résistance. Nous avons étudié les différents milieux électrolytiques considérés dans le cadre de notre travail, et avons déterminé leurs résistivités dans la section (**Matériaux et Electrolytes**)

_ R_V : résistance variable placée pour contrôler la valeur du courant appliqué, et ce, suivant la loi d'Ohm : $U = R_{\text{totale}} \cdot I_{\text{app}}$

U : tension à la sortie du régulateur.

R_{totale} : somme des six résistances en série

Après avoir déterminé l'exigence actuelle du courant de protection, la résistance variable est alors ajustée pour correspondre à la production totale en courant continu stable provenant de la source d'alimentation photovoltaïque en tenant compte des résistances équivalentes du circuit électrique équivalent schématisé sur la figure IV-23.

X. Conclusion

Ce chapitre a eu pour but de définir les différents alliages considérés dans le cadre de ce projet de fin d'étude ainsi que leurs électrolytes respectifs.

Le matériel et les techniques utilisés pour arriver à réussir une caractérisation microstructurale et électrochimique des systèmes (matériaux/milieus) étudiés ont aussi été abordés.

Finalement, nous avons exposé les procédures qui ont permis de caractériser le système fournisseur d'énergie (en l'occurrence panneau photovoltaïque, batterie et régulateur) pour clore le chapitre avec la façon dont nous avons appliqué la protection cathodique.

Chapitre 5

Résultats et discussions

I. Caractérisation microstructurale

Après une préparation métallographique convenable des différents échantillons, nous avons procédé à l'observation au microscope optique. Les résultats seront présentés et interprétés dans ce qui suit.

1.1. Acier au carbone

La figure V-1 représente des microphotographies de l'acier au carbone considéré dans ce travail. L'observation microscopique met en évidence une structure ferritique fine.

La microstructure est irrégulière et présente des grains de différentes teintes ; ceci est expliqué par l'orientation cristallographique de chaque grain de ferrite. La teneur en carbone est limitée à 0.008% en masse, mais elle diffère d'un grain à un autre, c'est pour cette raison que, même si l'orientation est la même, certains grains sont plus sombres que d'autres.

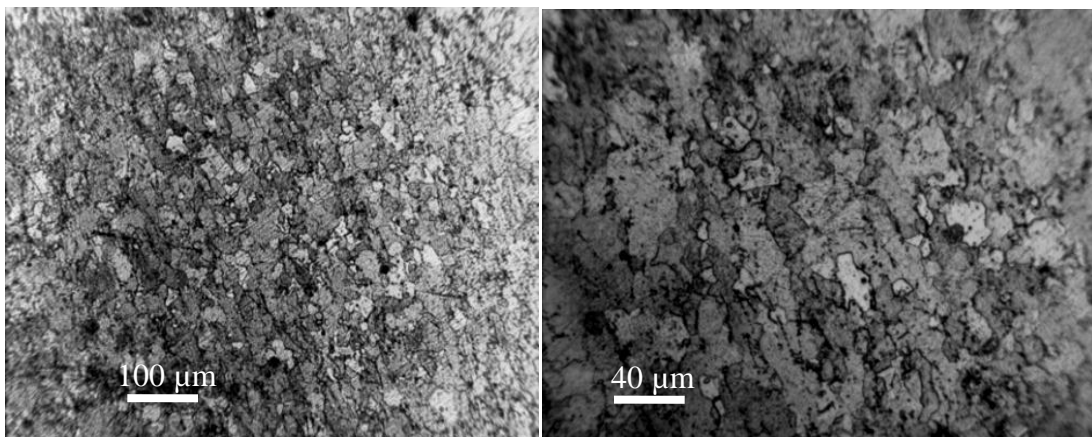


Figure 5-1 Microstructure de l'acier au carbone après attaque chimique au réactif de Nital.

L'attaque au réactif chimique de Nital à 5% révèle des petits précipités noirâtres au niveau des joints de grains ferritiques ; ils correspondent aux carbures de fer Fe_3C (communément appelés cémentite). En effet, le carbone se dissout dans les interstices du réseau cristallin de la phase alpha du fer ; s'il est présent à des taux dépassant la limite de solubilité de 0.008% massique, il diffuse et précipite sous la forme de cémentite au niveau des joints de grains.

Il est connu que les aciers non-alliés contenant des faibles teneurs en carbone (0.037% dans notre cas) ont une faible limite élastique R_e ; mais en considérant la structure fine que nous observons, nous concluons que cette propriété mécanique sera améliorée. Par contre, une microstructure fine implique une haute concentration des joints de grain qui constituent des hétérogénéités amoindrissant les propriétés électrochimiques du matériau. En conséquent, nous nous attendons à ce que l'acier considéré aie une médiocre résistance à la corrosion.

La figure V-2 représente des microphotographies obtenues après l'essai de micro-indentation effectué sur l'acier au carbone. Nous avons réalisé une grille de 45 empreintes distribuées sur trois lignes espacées de 200 microns.

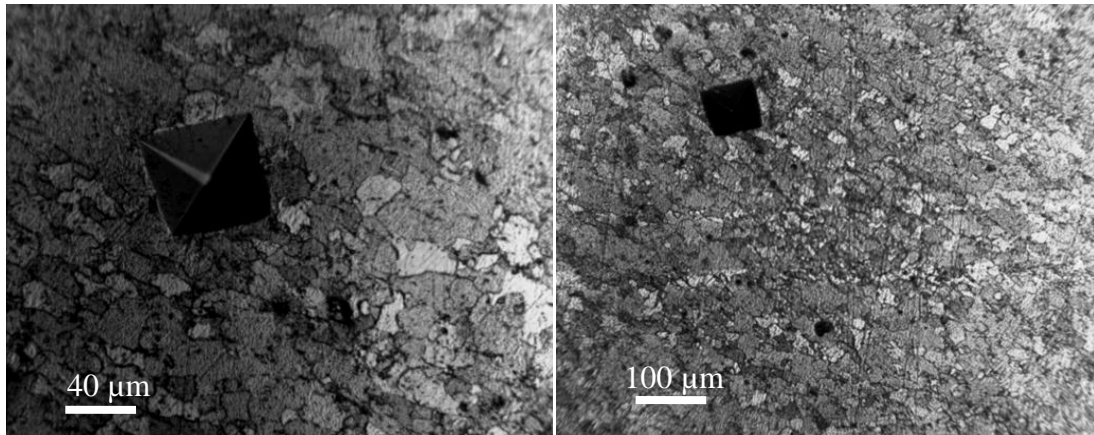


Figure 5-2 Photographies après l'essai de micro-indentation effectué sur l'acier au carbone.

La microstructure de l'acier au carbone étant trop fine, l'empreinte recouvre plusieurs grains avec les joints qui les séparent, en conséquent, la mesure de microdureté se rapporte à la mesure de dureté.

Le résultat obtenu est la moyenne des 45 mesures, il est de 146.5 HV.

I.2. Système CuZn33

La figure V-3 comprend des photographies représentant des micrographies de l'échantillon du laiton CuZn33.

L'attaque uniforme de l'échantillon par le réactif approprié indique que la structure est homogène et présente très peu de ségrégations. La microstructure montre des grains équiaxes ; c'est-à-dire qu'il n'y a, à priori, aucune relation entre les orientations relatives de ces cristallites les unes par rapport aux autres ; elles sont distribuées de manière complètement aléatoire. C'est effectivement le cas de l'alliage CuZn33 que nous avons étudié : il est atexturé du point de vue cristallographique, en d'autre terme, il n'a pas de texture, il est équiaxe.

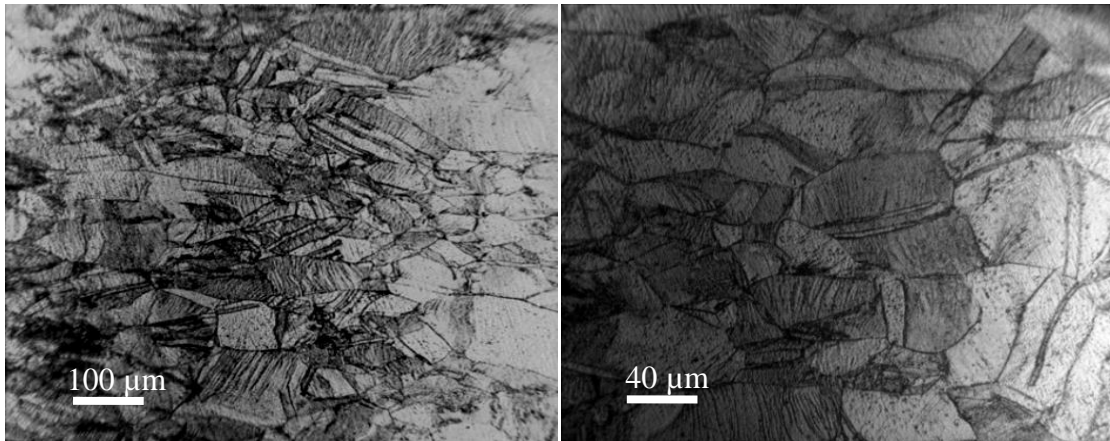


Figure 5-3 *Microstructure du CuZn33 après attaque chimique.*

La structure observée est celle que présentent généralement les laitons monophasés après écrouissage et traitement de recuit. En réalité, la solidification des laitons à 33% de zinc, qui sont monophasés, commence par la formation de dendrites alpha sous le liquidus, il en résulte une structure dendritique riche en ségrégations. Pour optimiser les propriétés physico-mécaniques du matériau, la structure dendritique de coulée est détruite par déformation et recuit pour arriver à un état d'équilibre où la structure devient équiaxe. La microstructure correspond donc à la phase alpha⁸.

Les lignes rectilignes à l'intérieur des grains représentent des macles⁹ qui divisent la surface observée en différentes portions de grains maclés ne réfléchissant pas la lumière de la même façon, car, de part et d'autre de la macle, l'orientation cristallographique du plan poli n'est pas la même ; ceci mène à la constatation d'une différence de teinte. C'est de cette manière que nous interprétons la présence de zones sombres et d'autres claires.

La figure V-4 rapporte le résultat obtenu de l'observation au microscope optique après l'essai de microdureté. La valeur de la microdureté dépend de l'emplacement de l'empreinte ; les valeurs lues pour une micro-indentation coïncidant avec une macle sont donc différentes de celles correspondant aux joints de grain ou aux grains.

⁸ Phase où le zinc est en solution d'insertion solide dans l'édifice cristallin cubique centré du cuivre.

⁹ Ces macles sont classées selon leur origine, et sont dites « macles de transformation ». Elles se forment à la suite d'une transition de phase (causée par le traitement de recuit) dans laquelle la symétrie du cristal baisse et dans sa structure des domaines à différente orientation vont se former.

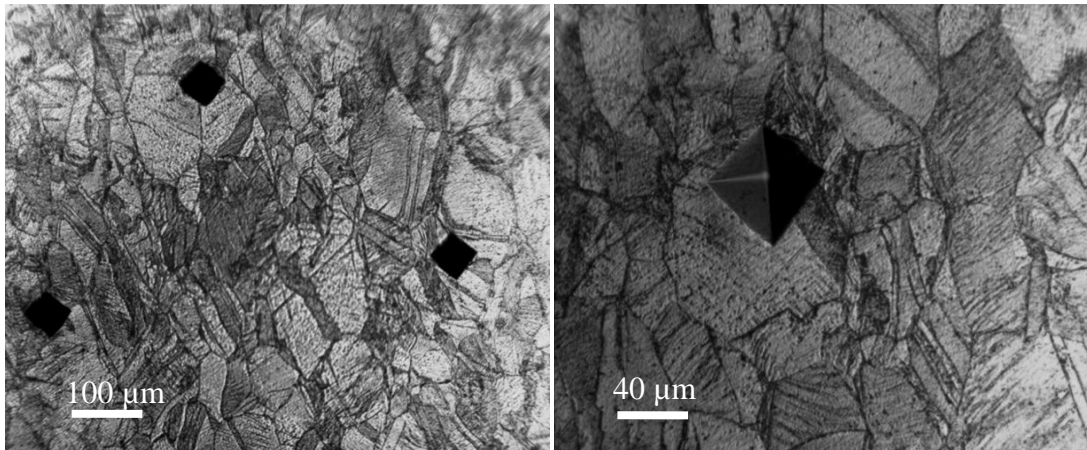


Figure 5-4 Photographies après l'essai de micro-indentation effectué sur le laiton CuZn33.

La moyenne des microduretés est de 156 HV. Alors que les moyennes des microduretés pour les différents constituants microstructuraux sont les suivantes :

- _ Joints de grain : 192.5 HV ;
- _ Macles : 164.1 HV ;
- _ Grains : 152.4 HV.

Cette différence dans les valeurs mesurées est due à une différence dans les empilements cristallographiques de chaque constituant microstructural. Ainsi, au niveau des grains, l'empilement est censé être parfait vu que chaque grain est un monocristal isotrope avec la même succession d'empilements et d'orientations. Ceci fait que la microdureté à ce niveau est inférieure à celle des macles correspondant, par définition, à une distorsion dans les empilements des plans cristallographiques. La microdureté mesurée au niveau des joints de grain est encore plus importante que les deux dernières parce que ces zones sont souvent le lieu de ségrégations et ont une structure cristallographique désordonnée. Ceci mène à une plus grande résistance à l'action du pénétrateur et donc, à des valeurs de microdureté importantes.

II. Suivi du potentiel d'abandon

L'évolution du potentiel libre de corrosion en fonction du temps d'immersion est un premier indice pour estimer l'évolution de l'état de corrosion d'un matériau. En effet, ce suivi permet d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps dans le milieu : les variations de potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité éventuelles de la surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de considérer parallèlement les courbes de polarisation potentiocinétique.

Au cours de cette partie, et pour des durées allant d'une à deux heures pour chaque essai, nous avons immergé les différents matériaux étudiés dans leurs solutions respectives, tout en prélevant les valeurs du potentiel grâce à un système d'acquisition de données.

II.1. Système acier au carbone/ H_2SO_4

La courbe de suivi du potentiel d'abandon au cours du temps d'immersion obtenue pour l'acier au carbone dans la solution acide d' H_2SO_4 1.5 normale est présentée dans la figure V-5.

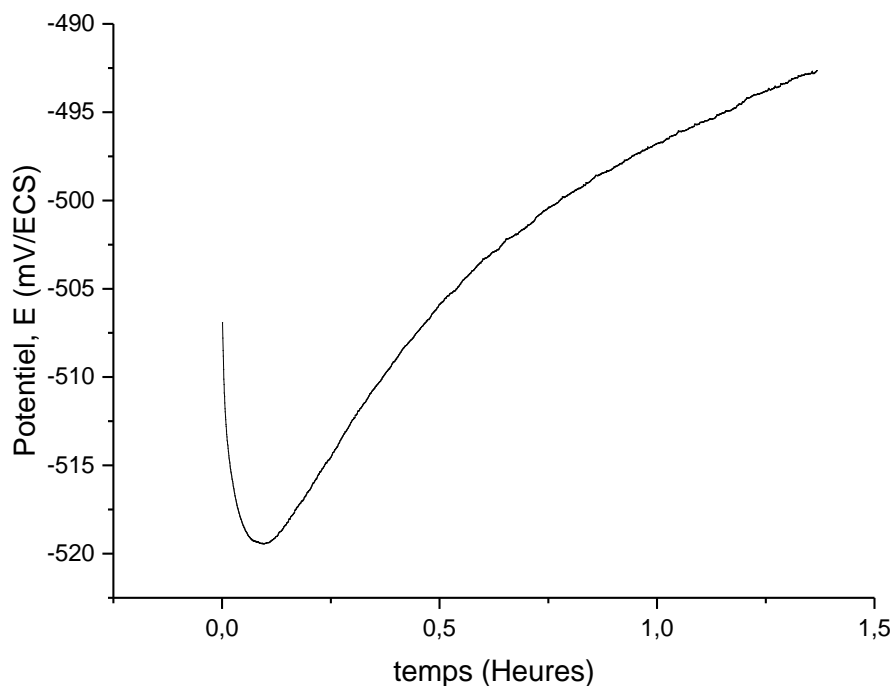


Figure 5-5 Evolution du potentiel d'abandon de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 1.5N, aérée et agitée, à température ambiante.

La courbe montre que le potentiel d'abandon part de la valeur de -507 mV/ECS au début de l'immersion et connaît un déplacement brusque et assez rapide (environ 15 mV) vers des potentiels cathodiques au cours des cinq premières minutes. Après cette durée de temps, E_{ab} varie progressivement vers des potentiels toujours plus anodiques pour atteindre une valeur finale de -492 mV/ECS après une heure et demie d'immersion.

Ces variations peuvent être interprétées par le fait que pendant les cinq premières minutes de l'immersion, l'acier au carbone est conséquemment attaqué par la solution acide, le métal est donc en état de corrosion : il a tendance à passer en solution sous forme d'ions Fe^{2+} . Ces mêmes ions vont former des produits de corrosion à l'interface

solution/métal, causant ainsi l'apparition d'une couche d'oxyde. La formation de cette couche est accompagnée par le déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles.

Néanmoins, cette couche a des propriétés mécaniques et cristallographiques médiocres et n'est donc pas protectrice. La couche d'oxyde gagne en épaisseur au détriment de l'acier qui se corrode toujours plus profondément. Ceci explique l'accroissement continu du potentiel pendant le reste de l'immersion.

II.2. Système CuZn33/ eau de mer

La courbe de suivi du potentiel libre du laiton au cours du temps d'immersion dans l'eau de mer est présentée dans la figure V-6.

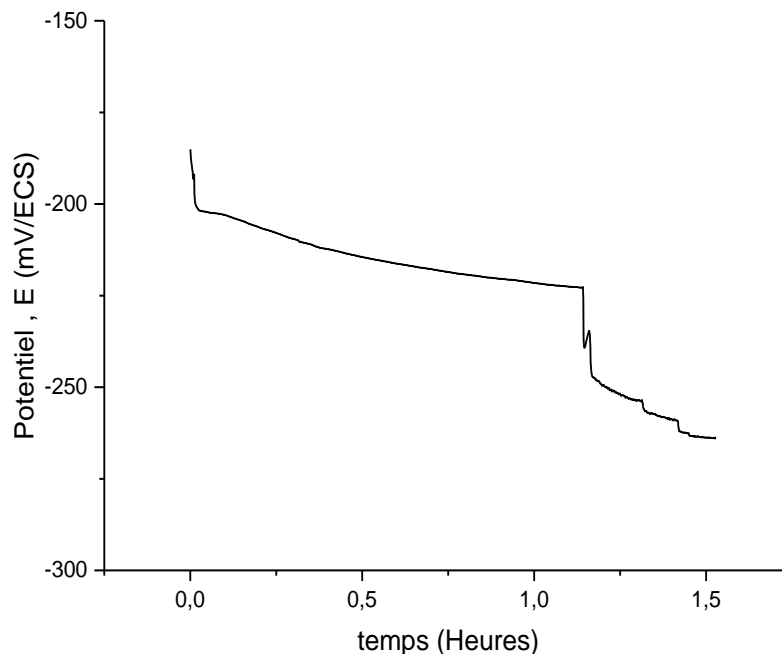


Figure 5-6 Evolution du potentiel d'abandon du CuZn33 dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

La figure V-6 montre une importante et brusque chute des les valeurs du potentiel d'abandon au cours des deux premières minutes de l'immersion (environ 16 mV). Ensuite, les décroissements deviennent de plus en plus faibles. Après une heure et dix minutes d'immersion, nous remarquons une deuxième chute brusque du potentiel libre (environ 30 mV). Après cette durée, les potentiels continuent décroissent toujours pour atteindre une valeur finale de -263 mV/ECS.

Ces variations sont expliquées par une corrosion continue de l'alliage ; en effet, aucune couche passive ne se forme, le métal n'est pas protégé et passe donc en solution sous

forme d'ions et ce d'une façon continue. La présence des deux chutes remarquables nous laisse prévoir que le métal serait attaqué par deux mécanismes différents et peu ou prou indépendants.

La présence d'ions chlorurés cause une attaque par piqûre du laiton dans l'eau de mer. Ce dernier subit aussi une attaque sélective dite de dézincification. La dissolution sélective a pour cause la composition électrochimiquement incohérente du laiton : le zinc contenu dans la solution solide est nettement moins noble que le cuivre, en conséquent, il est préférentiellement attaqué et laisse le matériau poreux et profondément ravagé.

Ces résultats montrent donc, que le laiton se corrode en eau de mer d'une façon continue suivant deux mécanismes simultanés ; à savoir l'attaque par piqûres et la dézincification.

III. Essais électrochimiques de polarisation

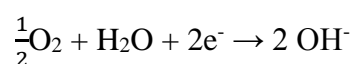
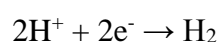
Au cours de cette partie nous avons effectué des essais de polarisation électrochimique avec un balayage potentiostatique afin d'obtenir les courbes de variations de la densité de courant en fonction du potentiel pour chaque matériau dans son milieu respectif. Après chaque essai, nous avons fait l'observation microscopique de l'état de surface de l'échantillon.

Au cours de ce qui suit, nous allons exposer, interpréter et exploiter les résultats obtenus pour chaque système.

III.1. Système acier au carbone/ H₂SO₄

La figure V-7 illustre la courbe de polarisation de l'acier au carbone dans une solution acide de H₂SO₄ 1.5 N de pH égal à -0.17. Un balayage potentiostatique de -1000 à 1000 mV/ECS nous a permis de constater la présence de deux zones : une cathodique et une anodique.

Pour des potentiels inférieurs au potentiel de corrosion ($E_{\text{init}} = -1000$ mV/ECS à $E_{\text{corr}} = -523$ mV/ECS), l'acier au carbone se situe dans son domaine d'activation cathodique et est une cathode du point de vue électrochimique ; c'est alors la réaction de réduction d'hydrogène qui contrôle le processus cathodique et masque la réaction de réduction de l'oxygène :



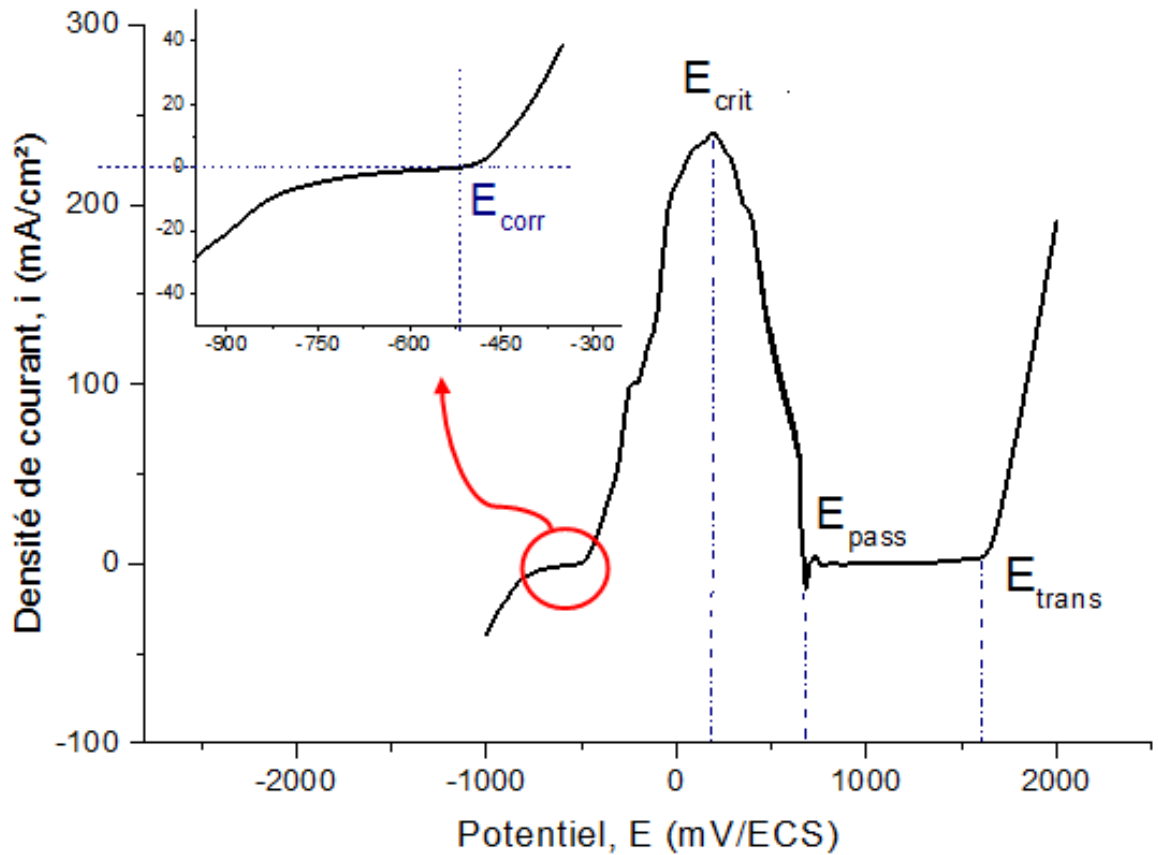


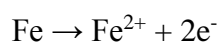
Figure 5-7 Courbe i - E de la polarisation potentiostatique de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 1.5N, aérée et agitée, à température ambiante

Cette phase est accompagnée par un dégagement de bulles d'hydrogène à la surface métallique. La densité de courant part de -39 mA/cm^2 à -1000 mV/ECS et varie de moins en moins rapidement pour atteindre la valeur nulle à E_{corr} .

Dès que les potentiels imposés dépassent le potentiel d'équilibre, l'acier se retrouve dans sa zone anodique. Nous proposons de diviser cette zone en quatre domaines :

- **Domaine d'activité:**

Ce domaine s'étend sur 700 mV , l'acier étudié y est une anode du point de vue électrochimique. La densité de courant s'accroît considérablement lorsque le potentiel augmente, et ce jusqu'à un point critique ($E_{\text{crit}} = 200 \text{ mV/ECS}$, $i_{\text{crit}} = 240 \text{ mA/cm}^2$). Nous expliquons ça par le fait que le matériau, étant en anode, se corrode (s'oxyde) et passe en solution suivant l'équation :



- **Domaine de prépassivité :**

Nous remarquons sur ce domaine qui s'étend sur 500 mV une chute drastique de la densité de courant accompagnée de fluctuations importantes. En effet elle part de $i_{crit} = 240 \text{ mA/cm}^2$ pour atteindre le 0, et ce pour des potentiels allant du potentiel critique ($E_{crit} = 200 \text{ mV/ECS}$) au potentiel de passivation ($E_{pass} = 675 \text{ mV/ECS}$). Ces variations sont interprétées par l'apparition d'une couche d'oxyde provenant des produits de corrosion de l'acier (voir le **chapitre I**) ; cette couche freine le transport de matière¹⁰ et ralentit donc la corrosion que subit le matériau. D'autre part, les fluctuations remarquées correspondent à une instabilité de la couche au début de sa formation : elle se forme et se rompt cycliquement.

- **Domaine de passivité :**

Pour des valeurs du potentiel allant du potentiel de passivation ($E_{pass} = 675 \text{ mV/ECS}$) au potentiel de transpassivation ($E_{transp} = 1600 \text{ mV/ECS}$), la densité de courant oscille autour de 0 et varie faiblement, ce qui donne l'allure d'un pseudo-palier de 1000 mV.

Cette zone est en réalité une zone de pseudo-passivité, vu qu'elle est caractérisée par la pseudo-stabilité de la couche d'oxyde formée précédemment : sa présence est aussi liée à un domaine de stabilité en pH, et devient généralement instable vers les milieux acides comme celui que nous avons considéré. En conséquence, la couche d'oxyde n'est pas vraiment protectrice : elle est fragile et poreuse et se dissout en espèces Fe II et Fe III. Il se crée alors une nouvelle interface triple (électrolyte/couche d'oxyde/métal) où la couche d'oxyde gagne en épaisseur au détriment du métal, puis se dissout dans la solution.

- **Domaine de transpassivité :**

Au-delà du potentiel dit de transpassivation ($E_{transp} = 1600 \text{ mV/ECS}$), la densité de courant augmente à nouveau rapidement : la couche d'oxyde devient de plus en plus instable et se dissout et fait disparaître sa protection. L'acier se situe alors dans le domaine transpassif : il s'oxyde à nouveau et ceci est bien traduit par les mesures de pH après l'essai de polarisation (le pH est passé de -0.17 à 0.22).

Les photographies de la figure V-8 montrent la surface attaquée de l'acier au carbone après polarisation potentiostatique dans la solution acide d' H_2SO_4 1.5N de pH égal à -0.17.

La surface métallique attaquée se présente sous la forme d'une couche d'oxyde de fer poreuse de couleur blanchâtre. Ce film se rompt partiellement sur tous les côtés et laisse entrevoir des zones noirâtres de métal attaqué ; ces zones, étant les plus touchées par l'effet agressif de la polarisation, comprennent des piqûres de dispersion uniforme.

¹⁰ Avec le transport d'électrons nécessaires à l'oxydation, le transport de matière jusqu'à l'interface métal/solution est un mécanisme majeur du phénomène de corrosion.

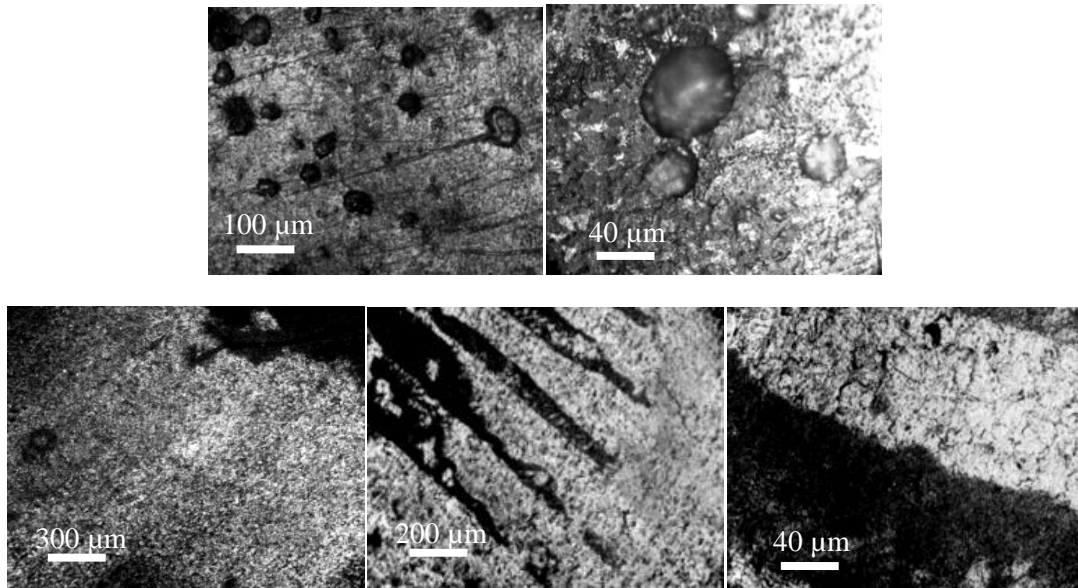


Figure 5-8 L'état de surface attaquée de l'acier au carbone après polarisation potentiostatique dans la solution acide d' H_2SO_4 1.5N de pH égal à -0.17.

La rupture occasionnelle et la porosité de la couche d'oxyde sont dues à l'acidité de l'électrolyte ; en effet, aux alentours des pH acides, la couche d'oxyde de fer sort de son milieu de stabilité électrochimique et se dissout sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ceci est traduit par le fait que le métal est corrodé et perd son épaisseur graduellement.

Nous expliquons la présence des piqûres par l'accroissement des potentiels imposés. En fait, pour ces conditions de travail (pH acide et potentiels élevés), et en vertu du diagramme de Pourbaix du fer, nous nous trouvons dans le domaine de prédominance électrochimique de l'espèce chimique Fe^{3+} . Ceci contribue à une corrosion localisée du métal suivant la réaction :



Donc, quand une portion de la couche d'oxyde se dissout, elle passe en solution sous la forme Fe^{3+} , ce qui causera l'apparition de piqûres dans les zones dénuées de film d'oxyde.

Afin de mieux analyser la courbe de polarisation représentée sur la figure V-7, nous nous proposons d'exploiter les résultats par la méthode d'extrapolation de Tafel.

La figure V-9 représente le tracé à l'échelle semi-logarithmique de la courbe $\log|i| - E$. La courbe présente clairement deux zones (anodique et cathodique) séparées par l'horizontale passant par le point d'équilibre aisément identifiable par un pic spécifique.

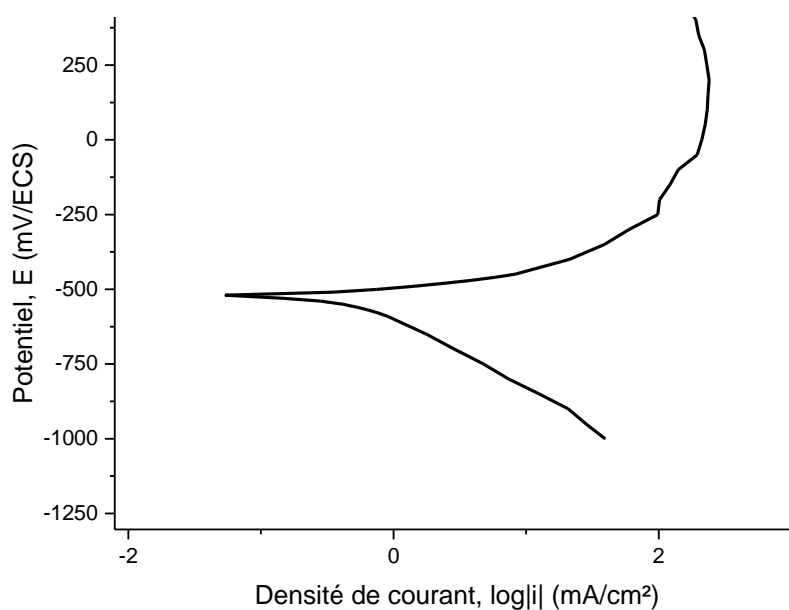


Figure 5-9 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier au carbone polarisation dans la solution H_2SO_4 1.5N, aérée et agitée, à température ambiante.

L'exploitation semi-logarithmique nous permet de tracer les droites de Tafel extrapolées afin de situer le point triple correspondant à l'équilibre pour enfin tirer la valeur du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -523$ mV/ECS) et de la densité de courant de corrosion ($i_{\text{corr}} = 0.269$ mA/cm²).

Les deux méthodes décrites dans le paragraphe (IV.VI) sont pratiquées sur les courbes représentées sur les figures V-7, V-9 et permettent d'obtenir les grandeurs électrochimiques présentées sur le tableau V-1.

Tableau 5-1 Résultats des essais potentiostatiques de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 1.5N.

	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Résistance de polarisation ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densité de courant de corrosion (mA/cm ²)	Vitesse de corrosion (mm/an)
Méthode par extrapolation	-523	-	0.49	5.72
Méthode par la résistance de polarisation		51.54	0.5	5.87

III.2. Système CuZn33/ eau de mer

La figure V-10 illustre la courbe de polarisation potentiostatique du laiton CuZn33 dans l'eau de mer.

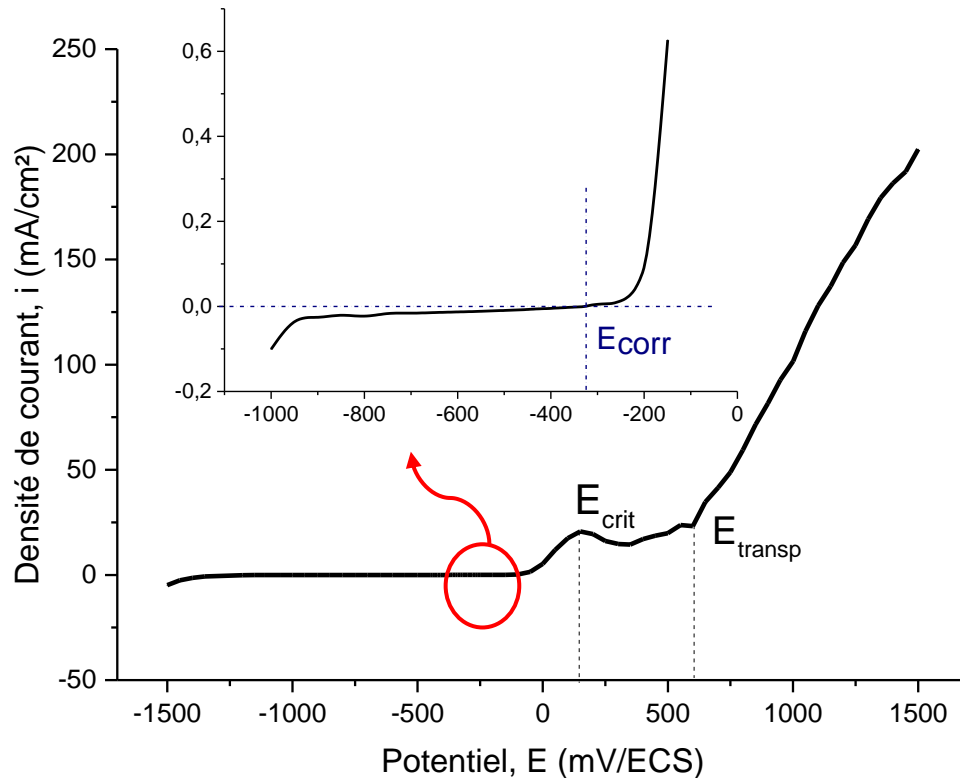
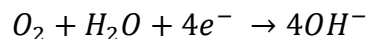


Figure 5-10 Courbe i - E de la polarisation potentiostatique du CuZn33 dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

Nous remarquons que les variations des densités de courant dans la zone cathodique sont très faibles, cela prouve que la réaction qui contrôle le processus cathodique (en l'occurrence réaction de réduction du dioxygène dissout) présente une cinétique lente.



Le système électrochimique décrit est un système lent. Le processus cathodique a pour finalité l'enrichissement de l'électrolyte en hydroxydes OH^- . La mesure de pH après l'essai de polarisation potentiostatique souligne ce fait et montre que le pH de l'eau de mer est passé de 6.9 à 8.64.

Dans la zone anodique, les variations de la courbe deviennent plus intéressantes, nous divisons cette partie en trois domaines :

- **Domaine d'activité:**

Ce domaine commence par le potentiel d'équilibre ($E_{\text{corr}} = -329 \text{ mV/ECS}$) et se termine par un potentiel critique ($E_{\text{crit}} = 145 \text{ mV/ECS}$), il s'étend sur 450 mV. Dans ce domaine, la densité de courant subit un accroissement continu jusqu'à une valeur maximale ($i_{\text{crit}} = 20 \text{ mA/cm}^2$).

Nous expliquons ce comportement par le fait que le matériau, étant placé en anode, se corrode suivant les trois mécanismes illustrés sur le tableau V-2 [78,79,80].

Tableau 5-2 Mécanisme de corrosion du CuZn33.

Mécanisme	Réaction électrochimique	Produit de corrosion
1	$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + 2H^+ + 2e^-$ $2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^-$	Formation d'oxyde de zinc et d'oxyde cuivreux
2	$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e^-$	Formation directe d'espèces $CuCl_2^-$ à partir du métal
3	$Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl$	Formation du CuCl
3-1	$2CuCl \rightarrow Cu + 2CuCl_2$	Formation du $CuCl_2$ à partir de CuCl
3-2	$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^-$	Formation de $CuCl_2^-$ à partir de CuCl

- **Domaine de passivité :**

Ce domaine est en fait divisé en un petit domaine de prépassivité et d'un palier constituant la zone de passivation.

Dès que les potentiels imposés dépassent la valeur critique ($E_{\text{crit}} = 145 \text{ mV/ECS}$), la densité de courant baisse, ceci est expliqué par le début de la formation d'une couche d'oxyde de cuivre de faible adhérence ; cette couche gêne le transport de masse et freine de plus en plus l'accroissement de la densité de courant.

La densité de courant atteint une valeur minimale pour ensuite se stabiliser, en fait elle s'accroît faiblement avec l'avancement des potentiels. Cette portion a une largeur de 350 mV. Nous interprétons ceci par la formation du complexe de Chlorure $CuCl_2^-$ (Tableau V-6), qui déstabilise la formation des oxydes du cuivre et prolonge la solubilité du cuivre dans la solution de Chlorure de sodium

- **Domaine de transpassivité :**

Au-delà du potentiel dit de transpassivation ($E_{\text{transp}} = 604 \text{ mV/ECS}$), la densité de courant augmente à nouveau rapidement

En effet, en élevant les potentiels imposés, le métal se corrode de plus en plus, nous prévoyons une attaque par dissolution sélective doublée d'une attaque localisée par piqûration.

Les photographies de la figure V-11 confirment nos prévisions. Elles montrent la surface attaquée du laiton étudié après polarisation potentiostatique dans l'eau de mer.

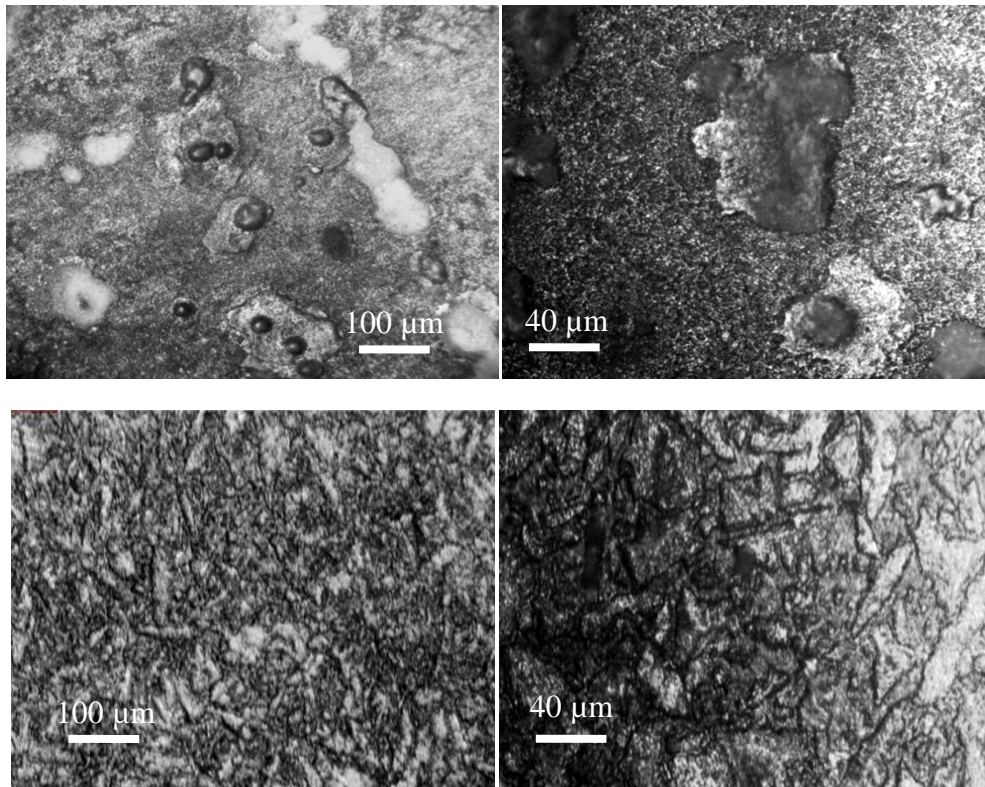


Figure 5-11 Observation au microscope optique de l'état de surface de l'alliage CuZn33 après essai de polarisation dans l'eau de mer, milieu aéré et agitée à température ambiante.

Nous remarquons que la surface est noircie et comporte des piqûres grossières.

La surface se présente en fait sous la forme d'une couche poreuse qui présente des plaques en relief ; cette couche est formée suite à une attaque sélective dite de dézincification : le zinc contenu en solution solide dans le laiton est préférentiellement attaqué par la solution, il passe en solution et transforme la couche superficielle du métal en un film très riche en cuivre.

La présence des piqûres est justifiée par la haute salinité de l'eau de mer ; les ions chlorurés attaquent le matériau localement et causent un amorçage de milliers de micro-piqûres, ensuite, leur propagation est significative, et ce, à cause de la formation d'une macro-pile : la surface environnante (cathode) et l'intérieur de la piqûre (anode), c'est pour cette raison que la zone entourant la piqûre se présente en couleurs claires : ces zones sont restées protégées.

Afin de mieux analyser la courbe de polarisation représentée sur la figure V-20, nous nous proposons d'exploiter les résultats par la méthode d'extrapolation de Tafel.

La figure V-12 représente le tracé à l'échelle semi-logarithmique de la courbe $\log|i| - E$. Le tracé présente clairement deux zones (anodique et cathodique) séparées par le point d'équilibre aisément identifiable par un pic spécifique.

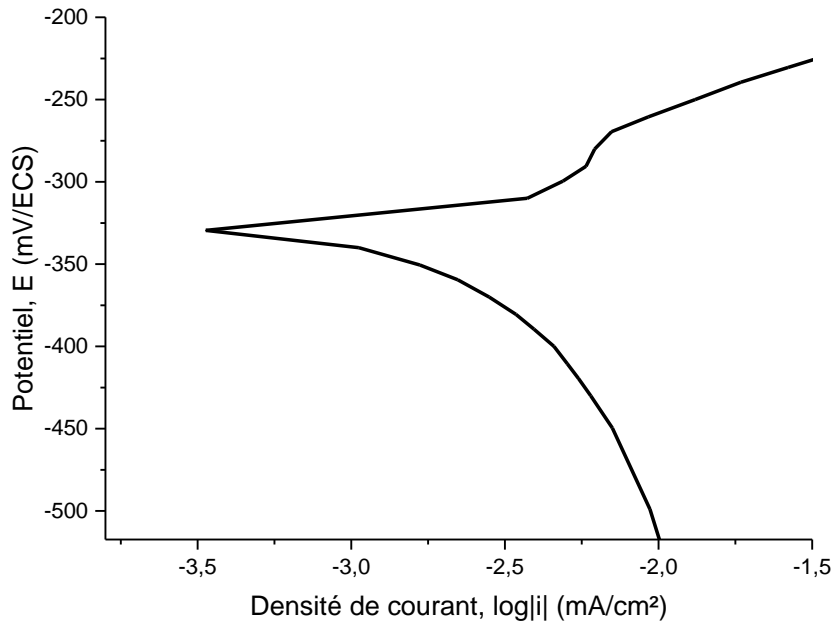


Figure 5-12 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique du CuZn33 polarisation dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

Les deux méthodes décrites dans le paragraphe (IV.VI). Sont pratiquées sur les figures V-10, V-12 et permettent d'obtenir les grandeurs électrochimiques présentées sur le tableau V-3.

Tableau 5-3 Résultats des essais potentiostatiques du CuZn33 dans l'eau de mer.

	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Résistance de polarisation ($\Omega.cm^2$)	Densité de courant de corrosion ($\mu A/cm^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu m/an$)
Méthode par extrapolation	-329	-	3.49	43
Méthode par la résistance de polarisation		9820	2.89	35

IV. Caractérisation des modules photovoltaïques

IV.1. Caractéristique courant-tension

La figure V-13 représente les variations du courant débité par le module photovoltaïque en fonction de la tension. Les trois courbes représentent les résultats que nous avons obtenus à partir de trois essais effectués à des temps différents d'une journée hautement ensoleillée (9 :00, 13 :00 et 18 :00 heures).

Evidemment, plus l'ensoleillement est important plus la tension et l'intensité du module sont grands ; cela est bien illustré par les résultats rapportés sur la figure.

Les trois courbes caractéristiques I/U ont la même allure et présentent plusieurs points remarquables :

I_{cc} : lorsque la borne négative et la borne positive du panneau sont court-circuitées, le courant mesuré est dit courant de court-circuit. I_{cc} correspond au point où la courbe caractéristique I/U passe par 0 volt ; il s'agit de l'intensité maximale que peut fournir que le module.

V_{co} : la tension en circuit ouvert est la tension mesurée en plaçant un voltmètre en parallèle sur les deux bornes du module photovoltaïque. Dans cet état, la photopile ne débite aucun courant et ne peut alimenter aucun récepteur. C'est sous une tension inférieure que la photopile sera utilisée, afin qu'elle puisse débiter un courant non-nul pour alimenter la batterie.

La tension en circuit ouvert (V_{co}) correspond au point où la courbe caractéristique I/U passe par 0 Ampère ; il s'agit de la tension maximale que le module peut fournir.

P_m : c'est le point de puissance maximale. En effet, la puissance étant calculée suivant la formule $P (W)=U (V).I (A)$, pour que la puissance soit optimale, il faut être dans les conditions où le produit « U.I » est maximal ; ceci correspond au genou de la courbe (point où la courbe commence à s'infléchir fortement vers le bas). Pour un meilleur rendement, il est conseillé de faire fonctionner le module aussi près que possible de son point de puissance maximale, et c'est justement là qu'intervient le régulateur.

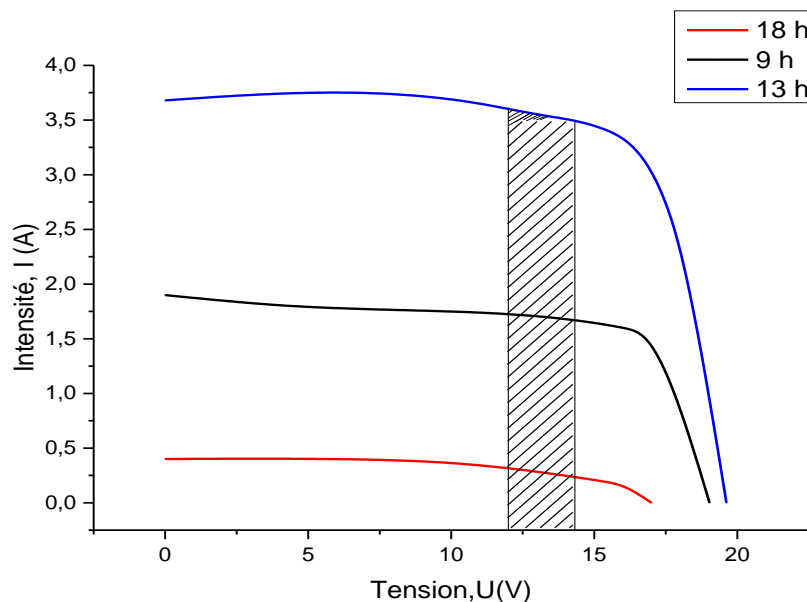


Figure 5-13 Caractéristique courant-tension du panneau solaire sous différents éclairagements.

La figure V-14 représente les variations de la puissance du module photovoltaïque en fonction de l'intensité. Nous remarquons que la puissance maximale de chaque essai est davantage mise en exergue sur les différentes courbes par un point maximum. La partie hachurée des figures V-13 représente approximativement les intervalles de tension et de puissance de charge de la batterie au plomb : une batterie peu chargée a une tension proche de 11 V alors que si elle est bien chargée, son potentiel peut être au-delà de 14V. Le processus de charge de batterie est donc contrôlé par le régulateur pour se passer dans ces intervalles de tension assurant une proximité de la puissance maximale.

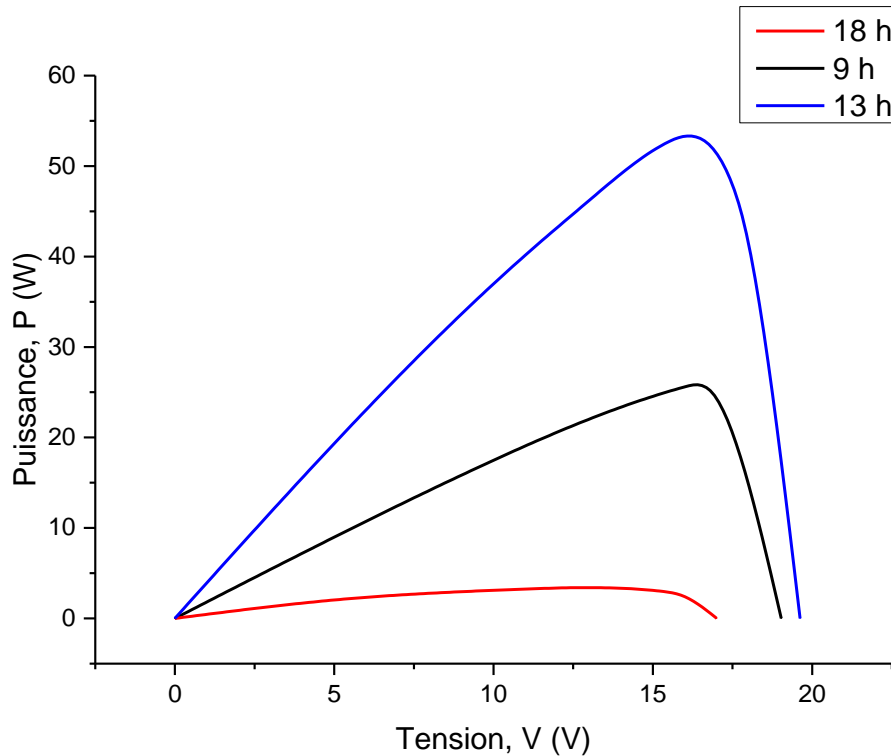


Figure 5-14 Caractéristique puissance-tension du panneau solaire sous différents éclairages.

Le rendement énergétique η_p d'un système est défini par le rapport de la puissance maximale P_m sur la puissance du rayonnement qui arrive sur une surface donnée du module photovoltaïque :

$$\eta_p = \frac{P_m}{E.S}, \text{ où :}$$

E : l'irradiation solaire (W/m^2) ;

S : la surface active du module, égale à 0.42 m^2 ;

P_m : la puissance maximale (W).

Afin de déterminer l'ensoleillement correspondant à chaque essai, nous avons eu recours à un programme de simulation conçu par un doctorant en électronique à l'école nationale polytechnique (Annexe IV).

Les courbes caractéristiques I-U de simulation d'un panneau identique au notre pour différents ensoleillements sont présentées en annexe ; elles nous permettent d'estimer l'ensoleillement correspondant aux essais que nous avons effectués.

Le tableau V-4 rapporte les caractéristiques et les grandeurs énergétiques que nous avons obtenues après un dépouillement final des courbes présentées sur les figures V-13, V-14.

Tableau 5-4 Résultats obtenus après exploitation des courbes caractéristiques du panneau solaire.

Heure du jour	E (W/m ²)	I _{cc} (A)	V _{co} (V)	I _{optimale} (A)	V _{optimale} (V)	P _m (W)	FF	η _p (%)
13	1170	3.68	19.61	3.25	16.31	53	0.73	10.22
9	600	1.9	19	1.56	16.41	25.6	0.71	7.1
18	170	0.38	16.99	0.16	15.79	2.53	0.39	1.56

Dans le cas idéal, la courbe caractéristique I/U d'un module photovoltaïque présente un genou en angle droit, en conséquent, plus la courbe obtenue se rapproche de ce cas plus les caractéristiques du panneau sont meilleures. Nous remarquons que les deux essais menés à 9 et 13 heures donnent des courbes ayant une forme proche de la forme carrée idéale, alors que l'essai mené à 18 heures s'éloigne de ce cas ; ceci est expliqué par la différence d'ensoleillement de chaque essai. En effet, les calculs des rendements pour chaque essai soutiennent l'idée que l'irradiation solaire affecte grandement les caractéristiques du module photovoltaïque.

IV.2. Caractéristique courant-temps

La figure V-15 représente les variations de l'intensité de court circuit du module photovoltaïque en fonction du temps. Nous remarquons que I_{cc} est quasiment nulle pendant l'aurore et le soir. En effet, pendant ces moments de la journée, les angles que font les rayons solaires incidents avec la surface active du module sont très faibles, en plus l'énergie qu'ils transportent n'est pas suffisante pour qu'un grand nombre d'électrons saute la barrière énergétique et circule sous forme d'électricité. Plus on se rapproche de midi, plus l'intensité augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à 3.85 A. Ceci est expliqué par le simple fait que l'ensoleillement devient de plus en plus intense lors de ces instants de la journée.

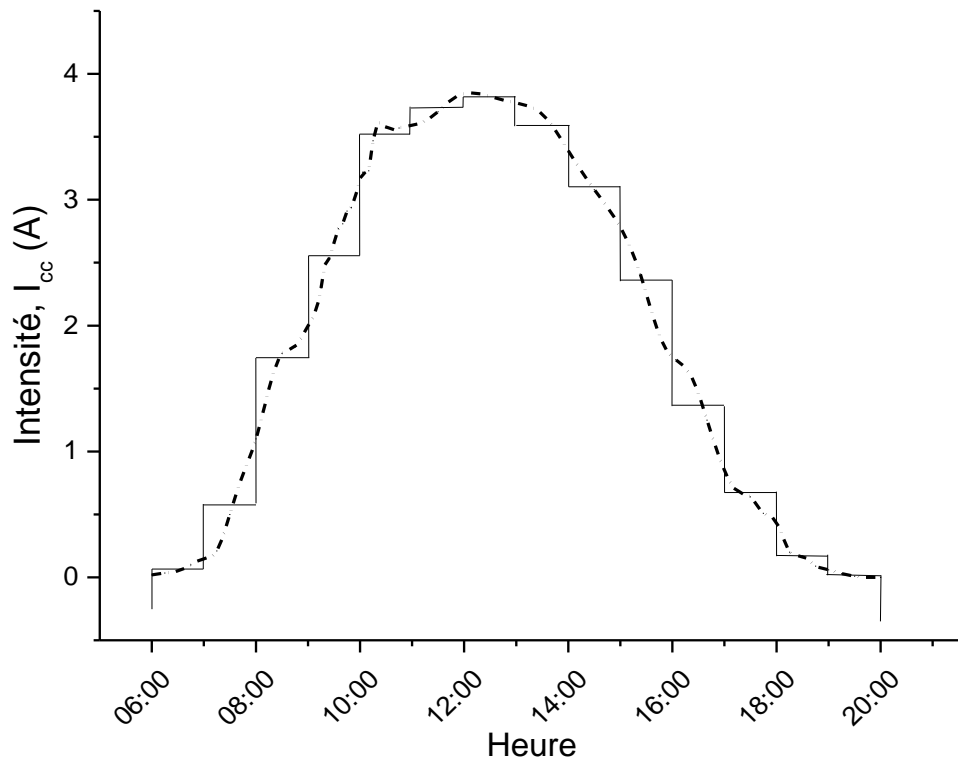


Figure 5-15 Profil de l'intensité du panneau solaire en fonction du temps de la journée.

Nous proposons de calculer l'énergie moyenne fournie (exprimée en Ah/jour) par une méthode graphique qui consiste à discrétiser la courbe représentée sur la figure V-15 en de petits tronçons représentant la moyenne des intensités obtenues pour chaque heure ; ensuite, ces discrétisations sont additionnées pour obtenir la valeur finale de l'énergie moyenne journalière. Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur le tableau V-5 ci-dessous.

Tableau 5-5 Les intensités de court-circuit fournies par le panneau pour différentes heures de la journée.

Heure	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$I_{cc}(A)$	0.071	0.57	1.74	2.55	3.51	3.73	3.83	3.59	3.09	2.36	1.36	0.67	0.17	0.01

La valeur moyenne de l'énergie fournie que nous avons calculée est de 27.25 Ah/jour. Cependant, le régulateur ne laisse pas passer toute l'intensité que fournit le module photovoltaïque, nous devons donc multiplier la valeur calculée par un coefficient en rapport avec le régulateur ; sa valeur étant de 0.7. Ainsi, nous obtenons la valeur de 19.07 Ah/jour ; c'est l'énergie qui arrive à la batterie lors d'une journée ensoleillée. En prenant en considération l'existence d'une marge de sécurité par rapport à la décharge

(la batterie ne se décharge jamais à plus de 30%), ainsi que le fait que sa capacité est de 18Ah, nous pouvons finalement prévoir qu'elle est chargée à 100% en l'espace de 9 heures.

V. Caractérisation des batteries

V.1. Profil de charge

La figure V-16 illustre les variations de la tension et de l'intensité aux bornes de la batterie en fonction du temps de charge.

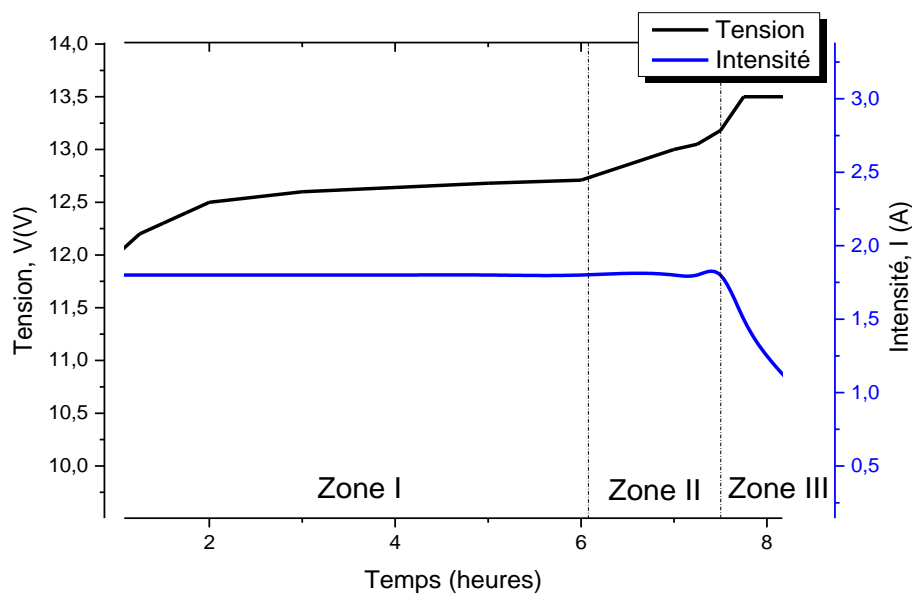


Figure 5-16 Profil de charge de la batterie.

Le profil de charge de la batterie peut être divisé en trois zones essentielles :

Zone I : cette zone s'étend sur les cinq premières heures de la charge, c'est la partie durant laquelle la tension aux bornes de la batterie augmente d'une façon presque linéaire (de 12 à 12,73 V) alors que l'intensité reste fixe (1,8 A). Dans la zone « Boost », la charge se fait à puissance maximale ; la batterie absorbe toute l'énergie que fournit le module photovoltaïque.

Zone II : Nous remarquons un accroissement rapide de la tension jusqu'à une valeur de 13,2 V. L'intensité aux bornes de la batterie reste toujours fixe. Cet accroissement soudain de la tension est dû à la gazéification¹¹ de l'électrolyte ; Dès que la tension atteint la valeur de 12,73 V, l'eau de l'électrolyte commence à se gazéifier augmentant

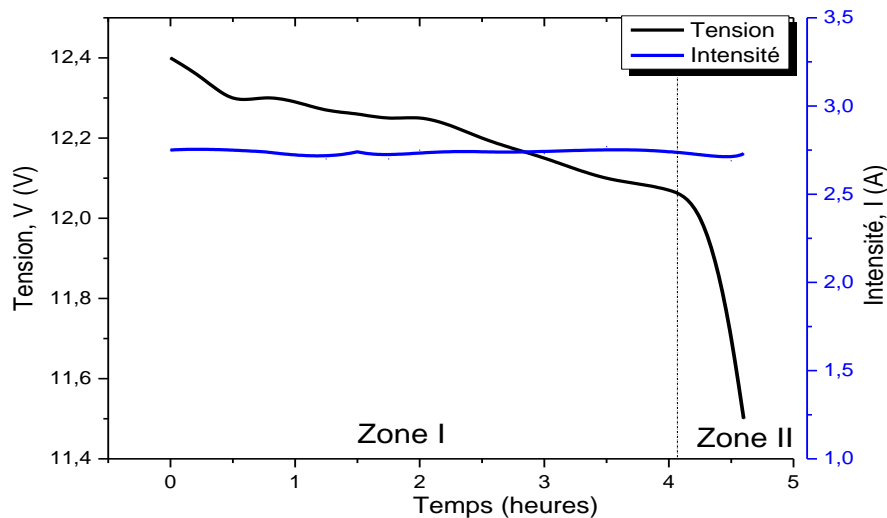
¹¹ Décomposition de l'eau de l'électrolyte en hydrogène et en oxygène occasionnée par une électrolyse.

ainsi la résistance interne de la batterie et causant une élévation remarquable de sa tension [60,62].

Zone III : nous remarquons une baisse progressive de l'intensité couplée d'une stagnation de la tension à 13.4 V. En effet, si la tension aux bornes de la batterie va au-delà de 13.4 V elle sera en surcharge, c'est-à-dire que la gazéification se poursuivra en favorisant la dégradation des plaques de plomb et la perte d'électrolyte ce qui réduira grandement sa durée de vie. Le régulateur intervient alors pour réduire progressivement l'apport énergétique ; ceci correspond à une limitation progressive du courant par de brefs court-circuitages du générateur solaire [60,62].

V.2. Profil de décharge

La figure V-17 représente les variations de la tension et de l'intensité aux bornes de la batterie lors de la décharge.



Figure

5-17 Variation de la tension et de l'intensité aux bornes de la batterie lors de la décharge.

Le profil de décharge peut être divisé en deux zones principales :

Zone I : cette zone s'étend sur les quatre premières heures de la décharge et correspond à un fonctionnement normal de la batterie, elle débite une certaine puissance et son état de charge est à environ 40%. Cette zone est celle où s'effectue la transformation du PbO_2 , du Pb et des matériaux actifs en $PbSO_4$, accompagnée par l'absorption d'acide de l'électrolyte. La tension de la batterie y diminue régulièrement de façon presque linéaire jusqu'à atteindre la valeur de 12 V.

Zone II : au-delà de la quatrième heure de décharge, la batterie est déchargée à plus de 60% ; la tension part de la valeur de 12 V et chute de plus en plus rapidement. Les

matériaux actifs deviennent de moins en moins accessibles (porosité réduite), empêchant l'électrolyte d'atteindre en profondeur la masse active.

Si la décharge se poursuit plus longtemps, les sulfates formés sur les plaques tendent à se transformer en gros cristaux permanents bloquant le passage du courant, et donc, augmentant la résistance interne de la batterie et diminuant considérablement sa tension. Ce phénomène de sulfatation tend, dans un premier temps, à réduire la capacité de la batterie et, dans un second temps à raccourcir sa durée de vie. C'est pour cette raison que le régulateur est programmé pour arrêter le processus de décharge à un seuil de sécurité correspondant à une tension de 11.5 V et à un état de charge de 30% [60,62].

Le profil de décharge montre un aspect qui intéresse beaucoup notre travail, en effet, il répond à la question de stabilité du courant débité. Nous voyons bien que le courant reste fixe tout au long de l'essai de décharge, et il le restera même si la batterie se décharge au-delà de son seuil de sécurité. Nous pouvons donc avancer que lors de l'application de la protection cathodique prenant comme appoint un générateur photovoltaïque, le courant de protection sera débité d'une façon continue et stable.

Nous pouvons donc affirmer que nous disposons d'une batterie (qui est l'élément principalement fournisseur d'énergie nécessaire à la protection cathodique) fiable. Le système photovoltaïque que nous utilisons répond ainsi à toutes les conditions nécessaires à une protection stable et continue.

I. Application de la protection cathodique

Dans ce qui suit nous allons présenter les différentes étapes de calcul qui nous ont permis l'application de la protection cathodique des différents matériaux dans leurs électrolytes respectifs. Donc, la détermination des potentiels et intensités de protection ainsi que la mise en circuit des résistances permettant leur obtention seront abordées.

Ensuite, les différents résultats seront présentés, interprétés et discutés.

I.1. Système acier au carbone/ solution acide H₂SO₄

La figure V-18 représente la méthode graphique suivie pour la détermination du potentiel et de l'intensité de protection de l'acier au carbone considéré.

Afin d'appliquer une protection cathodique totale au matériau, nous devons atteindre une valeur bien déterminée du potentiel : en faisant coïncider la verticale passant par l'intensité correspondant à une vitesse de 0.1 microns par an ($i_{(v=0.1\mu\text{m}/\text{an})} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ mA}/\text{cm}^2$) avec l'extrapolation de la branche anodique de Tafel, nous arrivons à déterminer ce potentiel seuil de protection ($E_{\text{totale}} = -801 \text{ mV}/\text{ECS}$) ; c'est donc la valeur du potentiel que nous devons atteindre pour assurer une vitesse de corrosion négligeable ($V = 0.1 \text{ microns}/\text{an}$).

Pour atteindre cette valeur du potentiel, nous devons appliquer une densité de courant égale à 6.1 mA/cm². L'échantillon sur lequel nous avons travaillé a une surface de 10 cm², donc le courant appliqué à partir du module photovoltaïque doit être 61 mA. En partant de la loi d'Ohm, nous déterminons la résistance correspondante à cette intensité ; elle est de 196.7 Ω. Les résistances de l'électrolyte (0.28 Ω), du matériau (3.5x10⁻⁶ Ω) et de l'anode déversoir (5.2 x 10⁻⁶ Ω) sont négligeables devant cette valeur.

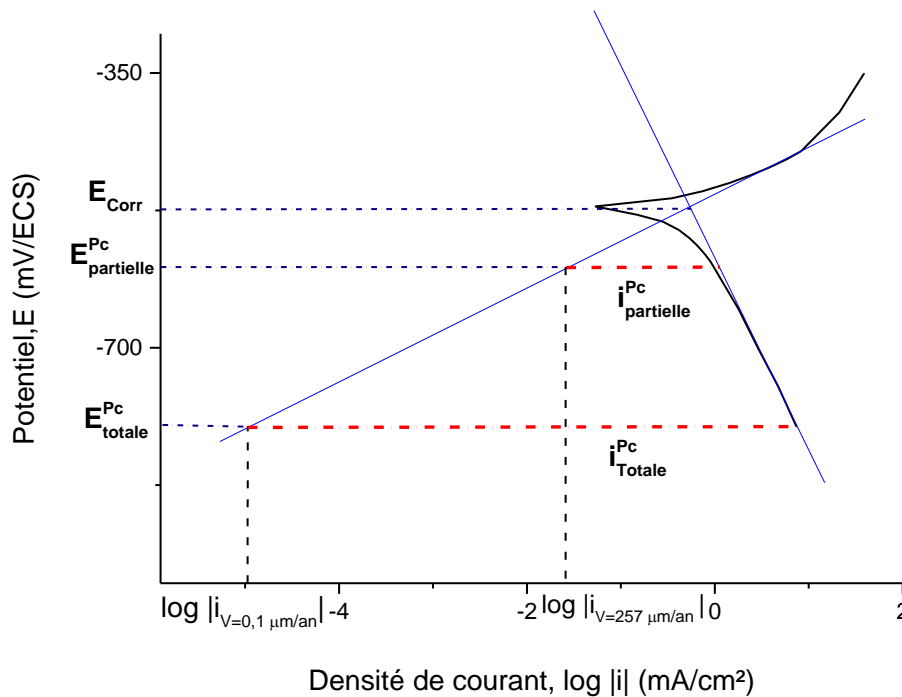


Figure 5-18 Détermination du potentiel et le courant de protection pour l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1.5N.

Dans le cas de la protection cathodique partielle, nous avons choisi d'atteindre un potentiel de protection ($E_{partielle} = -600$ mV/ECS) correspondant à une vitesse de 257 microns par an (soit, $i_{(v=257 \mu m/an)} = 22.38 \mu A/cm^2$). Pour ce faire, nous devons appliquer une densité de courant égale à 0.99 mA/cm², soit une intensité de courant égale à 9.9mA avec une résistance de 1.21 kΩ.

Nous jugeons qu'il est aussi intéressant d'estimer la durée que prendra la batterie pour se vider si elle est débranchée du module photovoltaïque (cas de l'absence d'ensoleillement). Rappelons que la batterie se décharge au maximum à 30%, elle a donc une capacité de 12 Ah. En sachant cette capacité ainsi que le courant de protection débité, nous pourrions finalement calculer cette durée pour une surface de 10 cm².

Le tableau V-6 illustre les différentes grandeurs reliées à l'application des protections cathodiques partielle et totale dans le cas de l'acier au carbone.

Tableau 5-6 Les paramètres de la protection cathodique par courant imposé.

	Potentiel seuil (mV/ECS)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)	Courant appliqué (mA)	Résistance (Ω)	Durée de décharge de la batterie
Protection totale	-801	0.1	61	196.7	8 jours et 5 heures
Protection partielle	-600	257	9.9	1215	50 jours et 12 heures

Les figures V-19 et V-20 illustrent les variations du potentiel de l'échantillon et du courant appliqué au cours des essais de l'application des protections cathodiques totale et partielle. L'essai de la protection totale dure 8 heures, alors que celui de la protection partielle dure 4 heures.

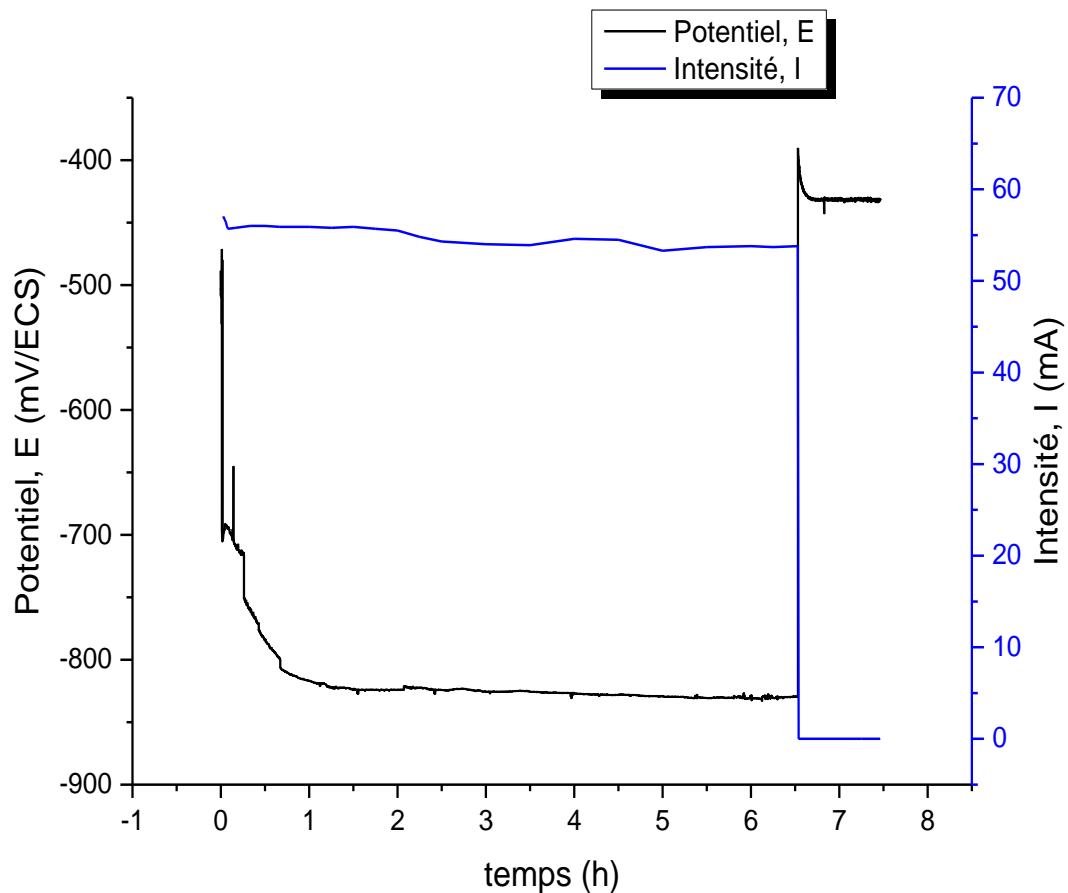


Figure 5-19 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection totale de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 1.5N.

Dès que nous appliquons la protection, les courants restent stables dans les deux cas, alors que les potentiels se mettent à décroître fortement avec quelques fluctuations. Après une heure et demie dans le cas de la protection totale, et quarante minutes dans le

cas de la protection partielle, les potentiels se stabilisent à -825 et -610 mV/ECS respectivement ; ces valeurs représentent les potentiels seuils de protection. Nous expliquons le fait qu'ils ne sont pas atteints instantanément par une importante résistance de polarisation ($R_p = 51.54 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

D'autre part, la microstructure fine de l'acier au carbone cause la création d'un grand nombre de micro-piles qui prendront un certain temps pour se dépolariser (devenir inactives) et permettre la stabilité du potentiel. Ce temps dépend aussi de l'intensité de protection, c'est pour ça que la stabilité est atteinte plus tôt lors de la protection partielle. Les fluctuations observées sont justement dues à ce dernier point.

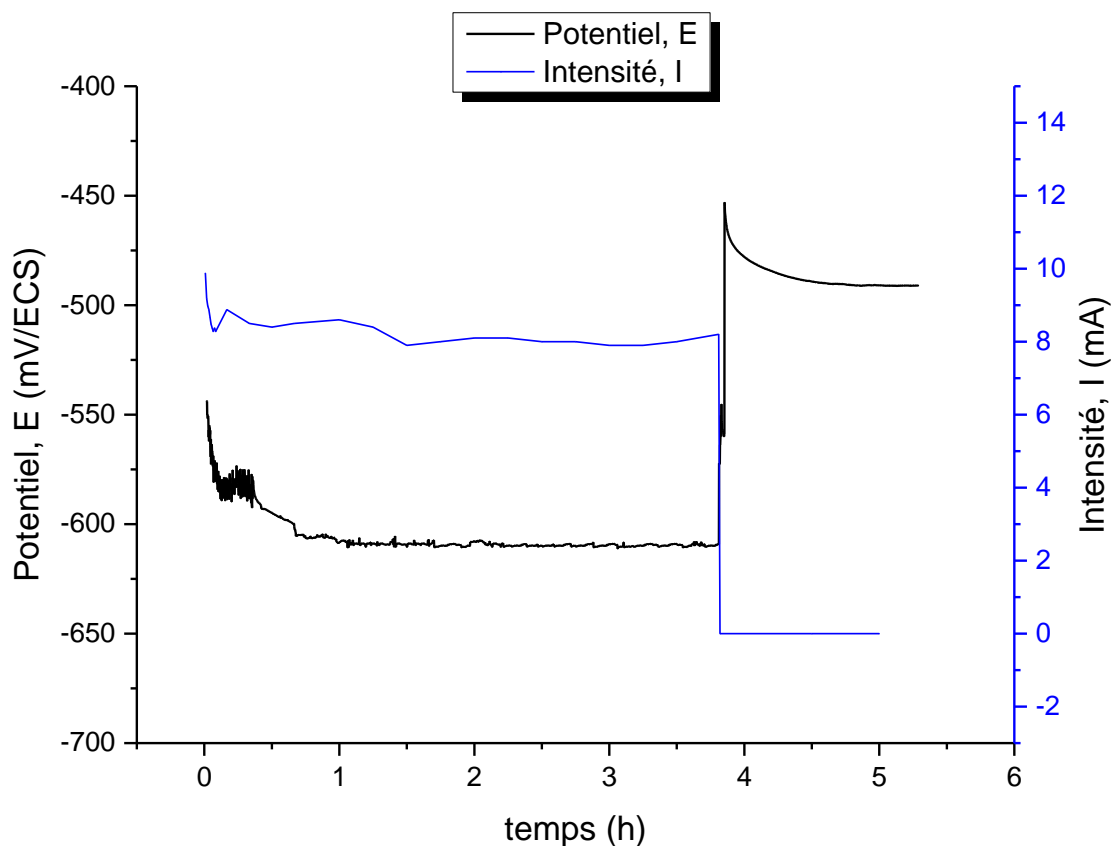


Figure 5-20 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection partielle de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 1.5N.

Remarquons que les potentiels seuils sont légèrement supérieurs à ceux que nous avons prévus. Ceci est expliqué par le fait que la batterie, fournisseuse d'énergie, était très bien chargée au cours de l'essai.

Il est à rappeler que, pendant les calculs permettant de déterminer la valeur de la résistance variable à installer, nous avons considéré que la tension aux bornes de la batterie était de 12 V. Nous avons fait ce choix pour fixer un seuil : la tension de la

batterie ne descend jamais au-delà de cette valeur ce qui nous assure, au minimum, de toujours atteindre les potentiels seuils de protection.

Les courbes prouvent le fait que le métal a bien été protégé, vu que son potentiel est descendu aux valeurs voulues. Ajoutons à cela le fait qu'un important dégagement de bulles d'hydrogène a été observé, chose qui correspond à la réaction de réduction cathodique.

I.2. Système laiton CuZn33 / eau de mer

La figure V-21 représente la méthode graphique suivie pour la détermination du potentiel et de l'intensité de protection du laiton CuZn33 considéré.

Afin d'appliquer une protection cathodique totale au matériau, nous devons atteindre une valeur bien déterminée du potentiel : en faisant coïncider la verticale passant par l'intensité correspondant à une vitesse de 0.1 microns par an ($i_{(v=0.1\mu\text{m}/\text{an})} = 8.01 \times 10^{-6} \text{ mA}/\text{cm}^2$) avec l'extrapolation de la branche anodique de Tafel, nous arrivons à déterminer ce potentiel seuil de protection ($E_{\text{totale}} = -585 \text{ mV}/\text{ECS}$) ; c'est donc la valeur du potentiel que nous devons atteindre pour assurer une vitesse de corrosion négligeable ($V = 0.1 \text{ microns}/\text{an}$).

Pour atteindre cette valeur du potentiel, nous devons appliquer une densité de courant égale à $16.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'échantillon sur lequel nous avons travaillé a une surface de 93.6 cm^2 , donc le courant appliqué à partir du module photovoltaïque doit être 1.58 mA. En partant de la loi d'Ohm, nous déterminons la résistance correspondante à cette intensité ; elle est de $7.56 \text{ K}\Omega$. Les résistances de l'électrolyte (0.201Ω), du matériau ($1.06 \times 10^{-6} \Omega$) et de l'anode déversoir ($4.2 \times 10^{-6} \Omega$) sont négligeables devant cette valeur.

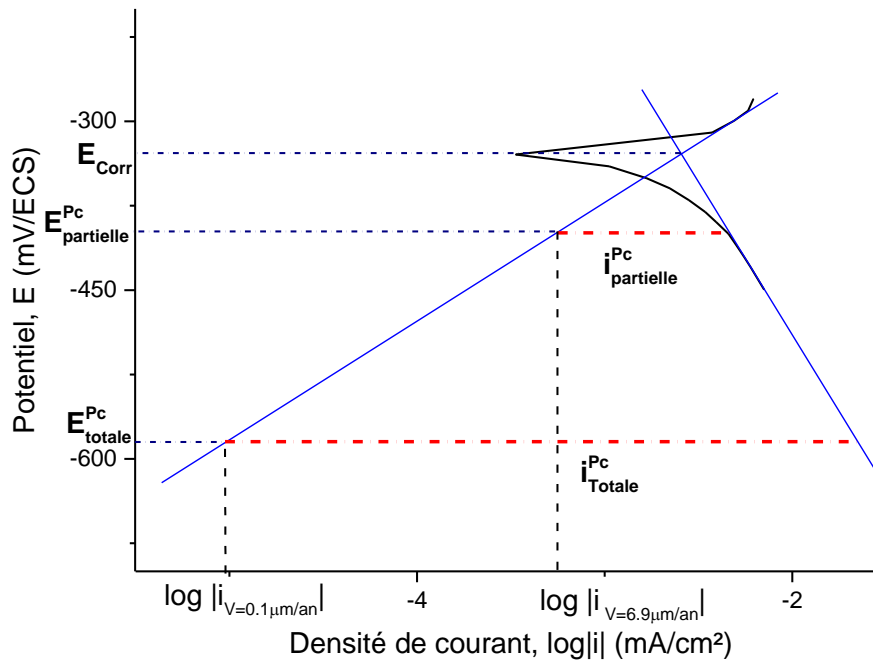


Figure 5-21 Détermination du potentiel et le courant de protection pour CuZn33 dans l'eau de mer.

Dans le cas de la protection cathodique partielle, nous avons choisi d'atteindre un potentiel de protection ($E_{\text{partielle}} = -400$ mV/ECS) correspondant à une vitesse de 6.93 microns par an (soit, $i_{v=6.93\mu\text{m/an}} = 0.56$ $\mu\text{A/cm}^2$). Pour ce faire, nous devons appliquer une densité de courant égale à 5.67 $\mu\text{A/cm}^2$, soit une intensité de courant égale à 0.53 mA avec une résistance de 22.6 K Ω .

Le tableau V-7 illustre les différentes grandeurs dont nous avons eu besoin pour mener à bien l'application des protections cathodiques partielle et totale dans le cas du laiton CuZn33.

Tableau 5-7 Les paramètres de la protection cathodique par courant imposé.

	Potentiel seuil (mV/ECS)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)	Courant appliqué (mA)	Résistance (K Ω)	Durée de décharge de la batterie	Durée pour 1m ²
Protection totale	-580	0.1	1.58	7.56	316 jours	3 jours
Protection partielle	-400	6.9	0.53	22.6	2 ans, 213 jours	8 jours et 19 h

Les figures V-22 et V-23 illustrent les variations du potentiel de l'échantillon et du courant appliqué au cours des essais de l'application des protections cathodiques totale et partielle. L'essai de la protection totale dure 8 heures, alors que celui de la protection partielle dure 4 heures.

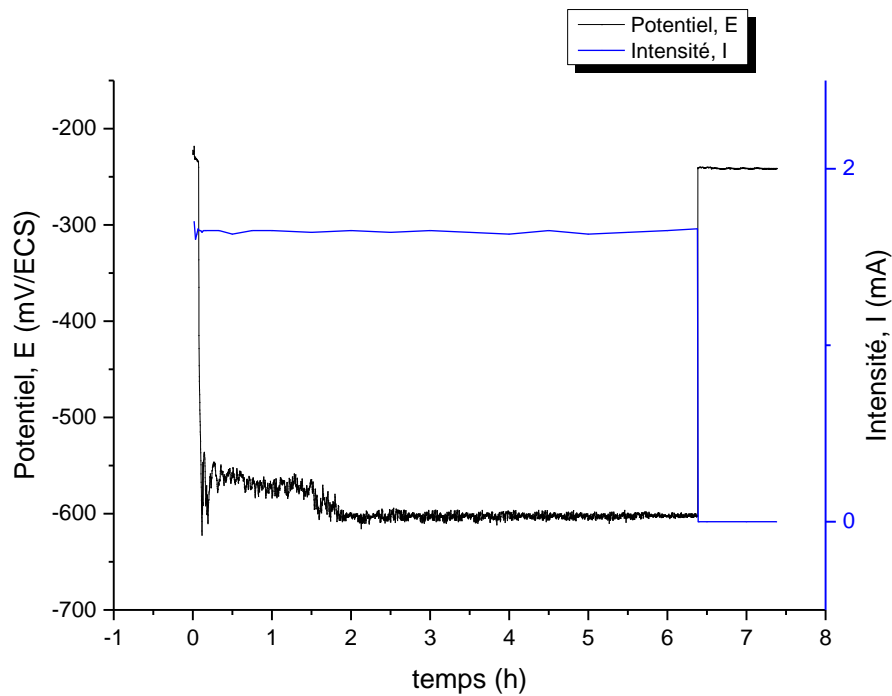


Figure 5-22 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection totale du CuZn33 dans l'eau de mer.

Dès que nous appliquons la protection, les courants restent stables dans les deux cas, alors que les potentiels se mettent à décroître fortement avec quelques fluctuations. Après deux heures dans le cas de la protection totale, et trente minutes dans le cas de la protection partielle, les potentiels se stabilisent à -610 et -410 mV/ECS respectivement ; ces valeurs représentent les potentiels seuils de protection. Nous expliquons le fait qu'ils ne sont pas atteints instantanément par une importante résistance de polarisation ($R_p = 51.54 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

D'autre part, le laiton est poly-constitué, c'est-à-dire que sa structure est hétérogène du point de vue électrochimique. Ceci mène à la création d'un grand nombre de micro-piles qui prendront un certain temps pour se dépolariser (devenir inactives) et permettre la stabilité du potentiel. Ce temps dépend aussi de l'intensité de protection, c'est pour ça que la stabilité est atteinte plus tôt lors de la protection partielle. Les fluctuations observées sont justement dues à ce dernier point.

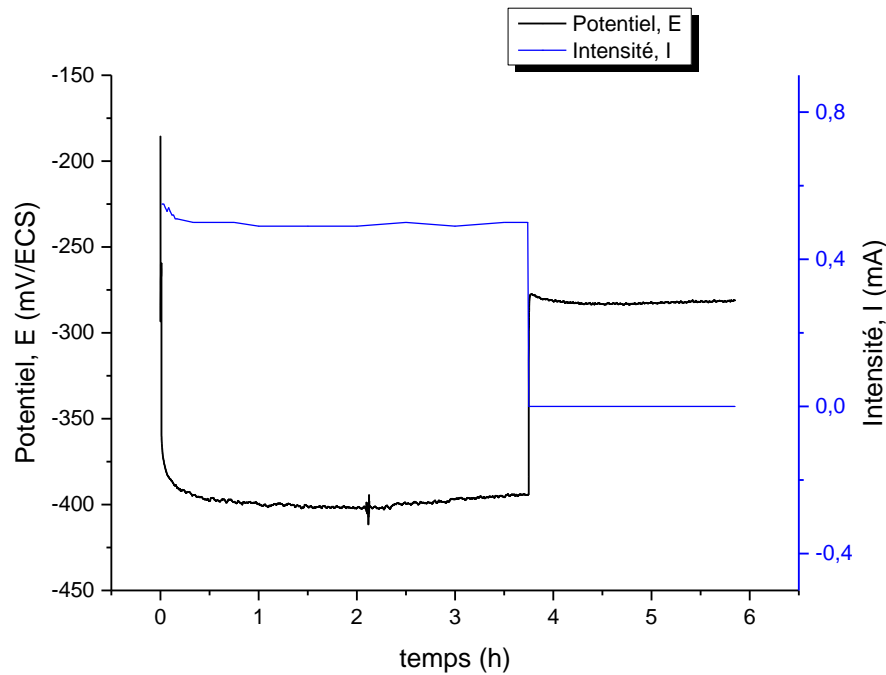


Figure 5-23 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection partielle du CuZn33 dans l'eau de mer.

Remarquons que les potentiels seuils sont légèrement supérieurs à ceux que nous avons prévus. Ceci est expliqué par le fait que la batterie, fournisseuse d'énergie, était très bien chargée au cours de l'essai, la tension à ses bornes était donc supérieure aux 12 V que nous avons considérés dans les calculs permettant d'avoir la valeur de la résistance à installer. Nous avons fait le choix de prendre la tension de 12 V comme seuil ; la tension aux bornes de la batterie ne descend jamais au-delà de cette valeur ce qui nous assure, au minimum, de toujours atteindre les potentiels seuils de protection.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était d'étudier la faisabilité de l'application d'une protection cathodique à courant imposé, généré par l'énergie solaire. Le dimensionnement de l'installation de protection a été accompli au préalable, en considérant deux couples (matériau/électrolyte) susceptibles de se trouver en milieu industriel.

Ainsi, en matière de stockage de produits chimiques acides, des réservoirs ou des bacs peuvent être constitués en acier au carbone. Dans notre étude, le couple était constitué de plaques en acier ordinaire au carbone, immergées dans une solution d'acide sulfurique.

Le deuxième exemple traité simulait les circuits de refroidissements des centrales nucléaires. Le couple étudié consistait en une plaque de laiton exposé à l'eau de mer.

Le travail expérimental contenait, dans un premier temps, une analyse métallographique et des mesures de microdureté en vue d'une caractérisation microstructurale des deux matériaux étudiés, et de la prévision de leurs comportements.

Ensuite, des essais de suivi du potentiel en circuit ouvert et de polarisation potentiostatique ont permis la caractérisation des comportements électrochimiques des deux matériaux dans leurs solutions respectives. Ainsi, nous avons déterminé les intensités et potentiels de corrosion (0.49 mA/cm^2 et -523 mV/ECS pour l'acier au carbone, et $3.5 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ et -329 mV/ECS pour le laiton), ainsi que les vitesses auxquelles se corrodent ces matériaux (5.72 mm/an pour l'acier, et $43 \text{ } \mu\text{m/an}$ pour le laiton). Nous avons aussi déterminé les potentiels seuils de protection ($E_{\text{totale}} = -801 \text{ mV/ECS}$ et $E_{\text{partielle}} = -600 \text{ mV/ECS}$ pour l'acier, et $E_{\text{totale}} = -580 \text{ mV/ECS}$ et $E_{\text{partielle}} = -400 \text{ mV/ECS}$ pour le laiton) ainsi que la demande énergétique des deux systèmes ($i_{\text{totale}} = 6.1 \text{ mA/cm}^2$ et $i_{\text{partielle}} = 0.99 \text{ mA/cm}^2$ pour l'acier dans la solution d'acide sulfurique, et $i_{\text{totale}} = 16.94 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ et $i_{\text{partielle}} = 5.67 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ pour le laiton dans l'eau de mer).

Dans un troisième temps, nous avons effectué une caractérisation du système fournisseur d'énergie, en l'occurrence, le module photovoltaïque, le régulateur et la batterie au plomb. Ceci nous a instruits sur l'offre énergétique. Nous avons aussi montré que le système donneur d'énergie est un dispositif qui fait preuve de fiabilité et de durabilité.

En raccordant l'offre énergétique à la demande, nous avons réussi à réaliser des essais de protections cathodiques totale et partielle. Les résultats qu'ont donnés ces essais montrent que l'application du courant abaisse les potentiels jusqu'aux seuils de protection respectifs. Cependant, une coupure éventuelle du courant de protection est rédhibitoire et annule l'effet de la protection instantanément : le maintien d'un courant stable est primordial quant à la pérennité de la protection.

L'ensoleillement est un paramètre variable qui dépend de la position géographique, de la saison de l'année et du moment de la journée, même si l'énergie solaire est

considérée comme étant renouvelable et abondante. La quantité d'énergie obtenue par conversion photovoltaïque en sera conséquente.

En outre, comme tout dispositif, les générateurs photovoltaïques sont fragiles et nécessitent d'être fréquemment entretenus. Le risque de coupure de courant, par exemple par détérioration de l'accumulateur, doit être pris en compte car la protection ne sera plus assurée.

En raison de cette nécessité de toujours appliquer un courant continu et stable, il peut être envisagé d'associer la protection cathodique à d'autres moyens. Nous aurons alors à faire à des protections mixtes. Une étude future pourra combiner l'utilisation d'une anode sacrificielle à celle par courant imposé.

Une autre perspective est d'étudier de près, les paramètres géométriques de la structure à protéger, d'une part et, d'autre part, la possibilité de modifier la microstructure du matériau par des traitements thermiques. Ceux-ci permettront éventuellement de relier les paramètres microstructuraux (taille de grains, phases présentes, etc.) aux paramètres énergétiques de protection.

Bibliographie

- [1] M. Hélie, « *Corrosion des matériaux métalliques - Corrosion sèche, aqueuse, par métal liquide, méthodes de protection* », Ellipses ed., Technosup les filières technologiques des enseignements supérieurs.
- [2] Swedish Cement, « *Corrosion of steel in concrete* », °482nd ed. Stockholm, Sweden, 1982, CBI Research Institute.
- [3] M. Pourbaix, « *Atlas d'équilibres électrochimiques* », &th ed. 1963.
- [4] S. S. Zumdah and M. Boeck, « *Chimie des solutions* ». 1997, Houghton mufflin company.
- [5] H. Girault, « *Electrochimie physique et analytique* ». Suisse, Presses polytechniques et universitaire romandes.
- [6] C. D. Mcquarrie and A. Rock, « *Chimie générale* ». 2011, de boeck 3émé éddition USA, 2003.
- [7] J.-L. Burgot, « *Chimie analytique et équilibres ioniques* », Tec & Doc, 2éme éddition Paris, France, 2011.
- [8] D. Landolt, « *Corrosion et chimie de surface des métaux* ». Romande, France, 2003, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande.
- [9] E. Maccafferty, « *Introduction to corrosion science* ». Springer, Dordecht heidelberg.USA, Nex York, 2010.
- [10] H. Rieger, « *Electrochemistry* ». Netherlands, 1994, Dordrecht Springer.
- [11] R. Winston Revie and U. .H.H, « *Uhlig's corrosion handbook* ». 3rd eddition, Wiley, 2011.
- [12] I. Vervisch-Fortuné, « *Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion* ». Toulouse, Toulouse, France, 2009, Thèse en vue de l'obtention du Doctorat de l'université de Toulouse.
- [13] L. Jaubert, « *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés etinoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques* ». Lyon, France, 2004, Thèse INSA Lyon.
- [14] I. Ichouche, « *Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouvhes auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38* ». Tlemcen, Algérie, 2011, Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en chimie.

- [15] B. Gorrec, « *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale* ». France, 2005.
- [16] A. Nouicer, « *Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage* ». Constantine, Algérie, 2009, Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences.
- [17] M. Stern and A. Geary, « *A theoretical analysis of the shape of polarization* ». 1957, Journal of the Electrochemical Society.
- [18] F. Moriande, R. Sadki, et S. M. renault, « *Electrochimie des concepts aux application* ». Paris, France: Dunod, 2005.
- [19] J. Leconte, « *Tuyauterie: protection contre la corrosion* », " *Technique de l'ingénieur*, no. A830, 1981, traité Génie mécanique.
- [20] L. Garverick, « *Corrosion in the petrochemical industry* ». 1994, ASM International, the materials information society.
- [21] J-J . Lamoureux, « *Sciences des matériaux, Précis de corrosion* », Beauchemin., 2^{ème} édition, 1994.
- [22] H. J. Mendy, « *Etdude experimentales et simulations des processus de corrosion aux interfaces métallique-environnement* ». France, 2008, Thèse de Doctorat en chimie.
- [23] F. Ropital, « *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés* ». Technip, IFP publication, 2009.
- [24] F. Dobosi et B. Baroux, « *Corrosion localisée* », Edition de physique. France, 1994.
- [25] N. Bernard, P. Nadine, R. Caroline et W. Martine, « *Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique* ». Collection des sciences appliquées de l'INSA de lyon, 2004.
- [26] P.Dézerville, N. Larché, « *Steel passivity induced by industrial cathodic protection* ». Eurocorr, France, 2013.
- [27] G. Béranger and H. Mazille, « *Corrosion et anticorrosion pratique industrielle* », LAVOISIER . Mécanique et Ingénierie des matériaux Matériaux, Paris, 2002.
- [28] C. Basalo, « *Les canalisations d'eau et de gaz: Corrosion dégradation et protection* ». France: Lavoisier, 1987, commission française pour l'étude de la

- corrosion des canalisations souterraines Association Générale de Hygiénistes et Techniciens Municipaux Edition techniciens municipaux.
- [29] Engineering's, National Association Corrosion, «*Control of pipeline coeeosion*». USA, 1980.
- [30] V.Ashworth, «*Principles of cathodique protection*», 3rd Edition., ElsevierB.V, 2010, vol. volume 2.
- [31] G. S. Frankel, L. Stokert, F. Hunkeler, and H. Boehri, «*Corrosion*». 1987, Vol 43.
- [32] R. Roberge, «*Handbook of corrosion Engineering*». Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1999.
- [33] D. Bouzidi, «*Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines*». Québec, Canada, 2011, Mémoire des ingenieurs, école des technologies superieure.
- [34] J. C. Scully, «*Corrosion Protection, principes fondamentaux*», MASSON, ISBN France, 1995.
- [35] M. Djama, «*Etude simulation et dimensionnement d'un système de protection cathodique par courant imposé d'une structure enterrée de pipeline*». Blida, Algerie, 2008, Memoire de Magister.
- [36] Entreprise Nationale d'Engineering Pétrolier , "*Cahier des charges protection cathodique*". Alger, Algerie, 1994.
- [37] M.Khalfi and S.Kaci, «*Utilisation de l'energie solaire dans la protection cathodique de canalisation enterrées*». Alger, Algerie, 1996, Projet fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique.
- [38] M. PAILLASSA and A. MOINARD, «*Manuel De Protection Cathodique*», Technip ed. paris, 1970, chambre syndicale de la protection du pétrole et du gaz naturel.
- [39] L. Nguyen-Thuy, «*Document de synthèse relatif à une barrière technique de sécurité (BTS) Protection cathodique*». 2008, volume 1, INERIS maitriser le risque pour un développement durable.
- [40] B.Normand, N.Pébére, C.Richard, and M.Wery, «*prévention et lutte contre la corrosion-une approche scientifique et technique*». Romandes, Suisse, 2004, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [41] J. V. Genod, «*Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation*». Paris, France, 1979, Technip.

- [43] S. Gastaud, «*Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz*». Lyon, France, 2002, Thèse de Doctorat INSA de Lyon.
- [44] J.Philibert, A.Vignes, Y.Bréchet, and P.Combrade, «*Métallurgie Du minerai au matériau*», 2^éth ed., DUNOD, Ed. Paris, France, 2002.
- [45] H. H. Uhlig, «*Corrosion et protection*», Dunod, Ed. Paris, France, 1970.
- [46] B. W. Cherrya and N. Goulgm, «*Disbondment mechanism for a heat shrink polyethylene coating on cathodically protected hot pipeline*». 1991, vol. volume 33, Journal of adhesion.
- [47] M.Stratman, «*The scanning Kelvin probe, a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings*». volume 27, Progrss in organic coatings, Greece, 1996.
- [48] N.Amouroux, «*Organique coating on metal: a review of the degradation mechanisms in a corrosive medium*». Euradh ,2000.
- [49] D. Lincot, «*La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire*», découverte n°344, Germany, 2007.
- [50] F. Lasnier and T. G. Ang, «*Photovoltaic Engineering Handbook*», Asian Institute of Technology, Thailand, 1990.
- [51] R. R. King «*Band Gap-Engineered Architectures for high-Efficiency*». Hamburg, Germany, 2009, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference.
- [52] S. Brigand, «*Installations solaires photovoltaïque dimensionnement installation et mise en œuvre maintenance*», le Moniteur. Paris, France, 2011.
- [53] B. Faraggi, A. Labouret, P.Cumunel, and J.-P. Braun, «*Cellules solaires les bases de l'énergie photovoltaïque*», éditions techniques et scientifiques françaises, 5^éme eddition, France, 2010.
- [54] M. Hankins, «*Installations solaire photovoltaïque autonomes conception et installation d'unités non raccordées au resau*», Edition DUNOD ed. 2010.
- [55] N. wandi, «*Photovoltaics Report*». Freiburg,, Germany, 2016, Fraunhofer ISE.
- [56] J.-F. Reynaud, «*Recherches d'optimums d'énergies pour charge/décharge d'une batterie à technologie avancée dédiée à des applications photovoltaïques*». France, 2011, Doctorat de l'université de Toulouse.

- [57] F.Trahi, «*Prédiction de l'irradiation solaire globale pour la région de Tizi-Ouzou par les réseaux de neurones artificiels*». Algérie, 2011, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou .
- [58] R. E, «*Thermal performance of Si and GaAs based solar cells and modules : a review, Progress in Energy and Combustion Science*». 2003.
- [59] E. Radziemska and E. Klugmann, «*Thermally affected parameters of the current voltage characteristics of silicon photocell, Energy Conversion & Management*». 2002.
- [60] D. L. King, J. A. Kratochvil, W. E. Boyson, and W. I. Bower, «*Field experience with a new performance characterization procedure for photovoltaic arrays*», Sandia National Laboratories.
- [61] R. Rosliza, A. Noraaini, and W. B. W. Nik, «*Study on the effect of vanillin on the corrosion inhibition of aluminum alloy*». 2010, Journal of Applied Electrochemistry, Volume 40..
- [62] E. Hosni, A. Houd, and F. El-Shawesh, «*A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater*». Lybie, Bahreïn, 2007, College of Engineering, University of Bahrain, Petroleum Research Center..
- [63] R. Ravichandran and N. Rajendran, «*Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors*». India, 2004, Department of Applied Sciences, MIT Campus, Anna University.
- [64] B. Ramzy and R. Z. Hermine, «*Chemistry of the Egyptian Mediterranean coastal waters*», Tadros, Sciencedirect.
- [65] B. Natl, I. Oceanogr, and F. .Are, «*Hydrochemistry and nutrients of the open Mediterranean seawaters in front of Egypt*». 2001.
- [66] R. Babolan, «*Corrosion tests and standards : application and interpretation*», ASTM international.
- [67] S. P.Ravidon and B. Moline, «*Metallographic Techniques for Aluminium*».
- [68] Z. Thomas, «*Une méthode de préparation mécanique universelle des échantillons à bords aigus des alliages d'aluminium et leur attaque colorée subséquente*». Aarhus, Danemark, Institut de technologie danois.
- [69] E.Weidmann, A.Guesnier, and S. A.Sonder, «*Préparation métallographique du cuivre et des alliages de cuivre Struers Application*», R. Bogtrykkeri, Ed. Denmark.

- [70] E. Weidmann, S. A.S, and B. Taylor, «*Metallographic preparation of stainless steel, struers Application*». UK.
- [71] H. Hachemi, «*Etude de l'évolution de la structure des macles dans un acier inoxydable austénitique 316L en fonction de traitement thermomécaniques*». Algerie, 2012, Mémoire de Magister en Métallurgie , Ecole Nationale Polytechnique.
- [72] M. Mehanna, «*Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à Geobacter sulfurreducens et à l'hydrogénase de Clostridium acetobutylicum*». 2009.
- [73] J. Kang, «*Electrochemical studies of coatings and thin films Dissertation*». 2006, The Ohio State University.
- [74] P. Lacombe, «*Les applications du concept électrochimique aux remèdes contre la corrosion*».
- [76] M. Barbalat, «*Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées*». France, 2012, Université de La Rochelle.
- [77] M.-L. Carvalho, «*Corrosion of copper alloys in natural seawater : effects of hydrodynamics and pH*». 2014, Analytical chemistry. VI, Université Pierre et Marie Curie - Paris.
- [78] G. Kear, B. D. Barker, and F. C. Walsh, «*Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media*». 2004, critical review, Corrosion Science.
- [79] C. Deslouis, B. Tribollet, and G. Mengoli, «*Musiani Electrochemical behavior of copper in neutral aerated chloride solution*». 1988, Journal of Applied Electrochemistry, I Steady-state investigation.
- [80] E. Bardal, «*Corrosion and protection*». London, UK, 2004, Springer.
- [81] G. Sondiré, «*Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz "*. Lyon, France, 2002, Thèse de Doctorat INSA de Lyon .
- [82] H. Galland, «*Traitement de Surface*»,. 1993, Technique de l'ingénieur, M1428.

Annexes

Annexe I

Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C

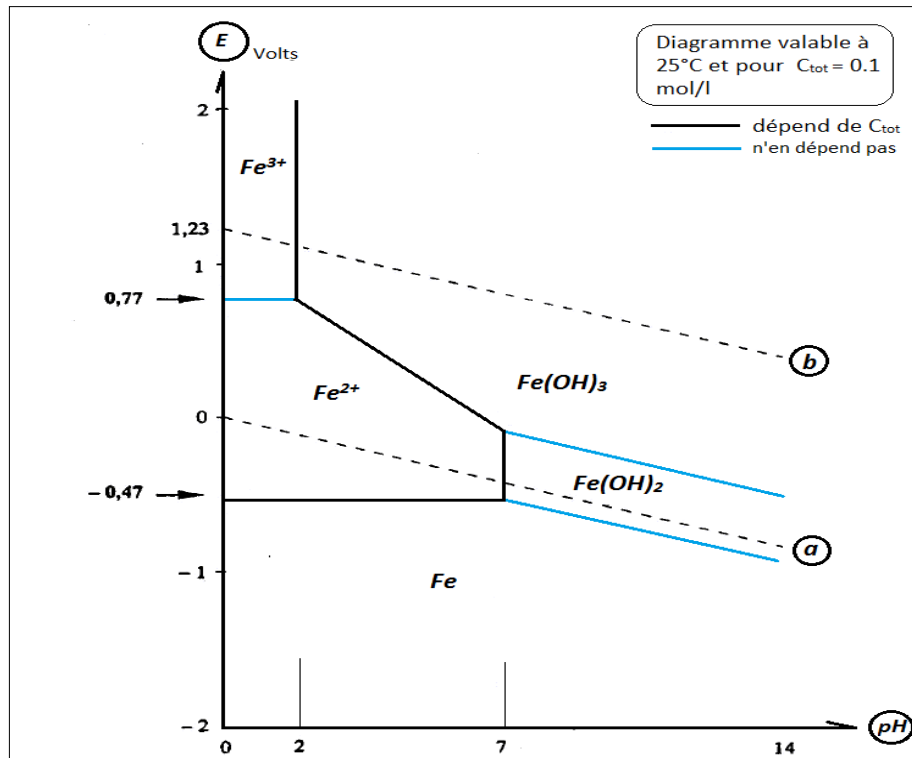
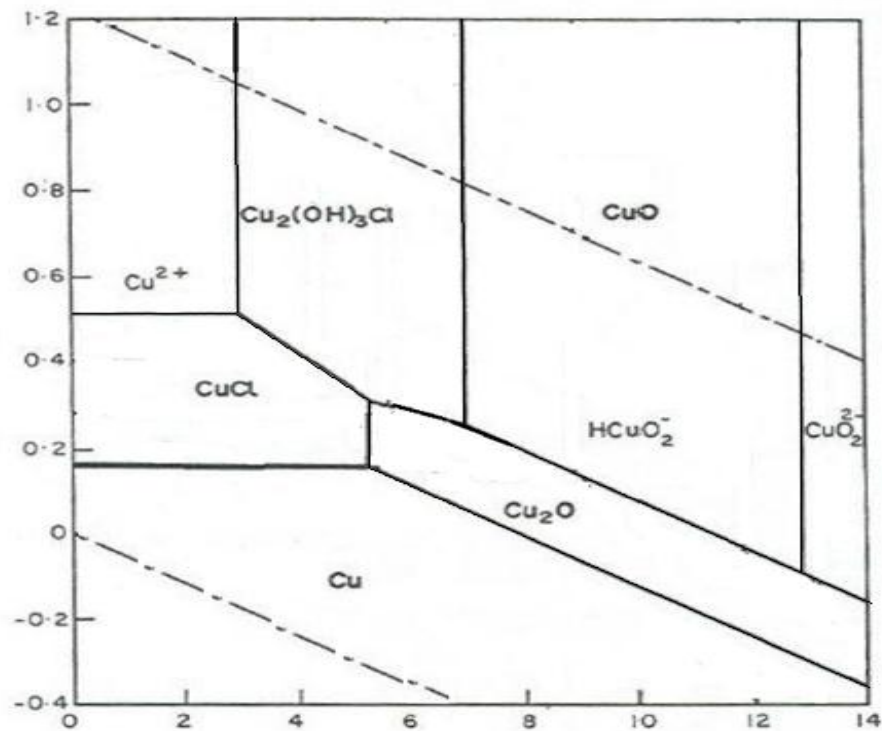
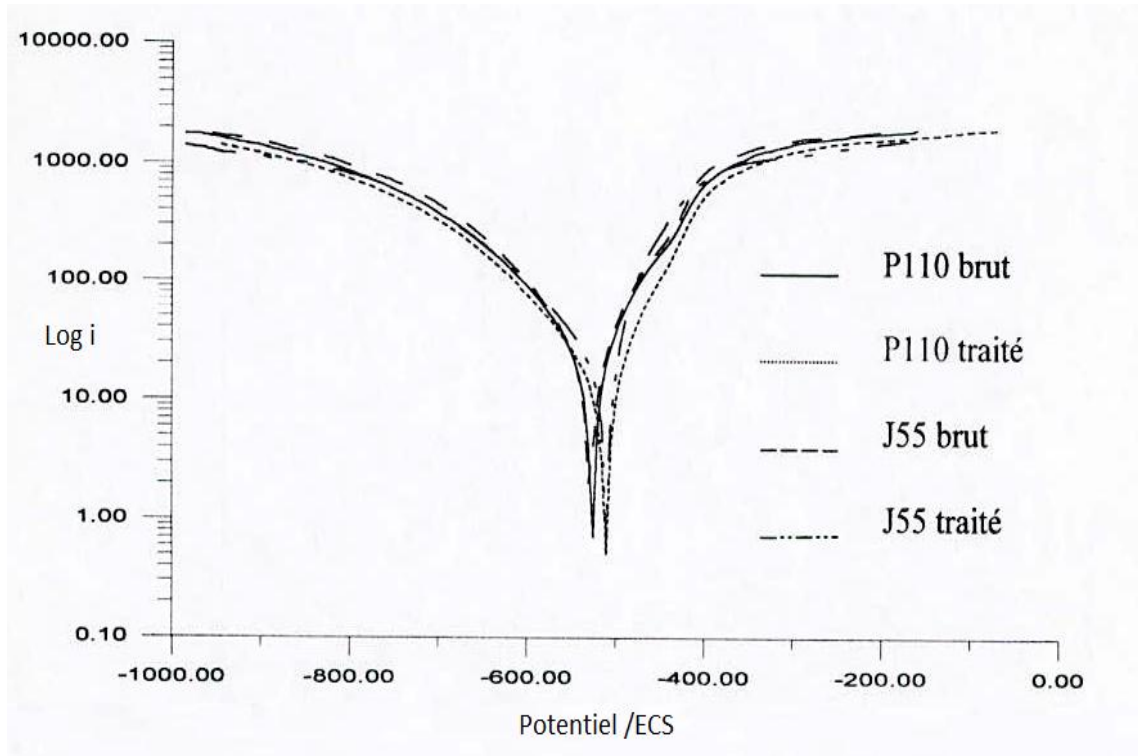


Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25°C

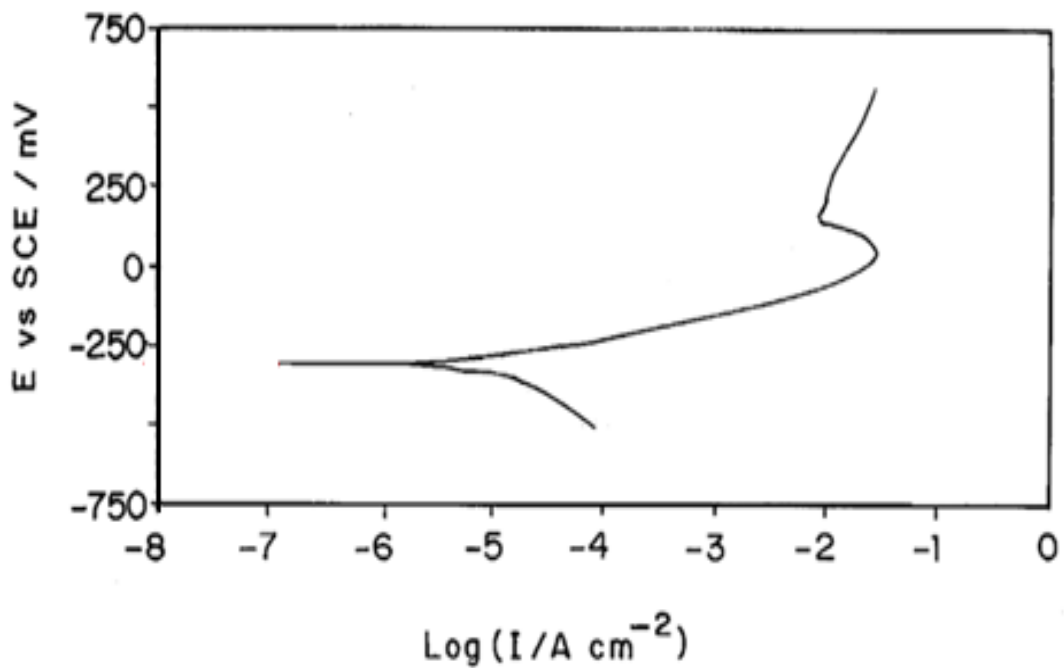


Annexe II

Courbe de polarisation en coordonnées semi logarithmique d'un acier au carbone faiblement allié, dans une solution H_2SO_4

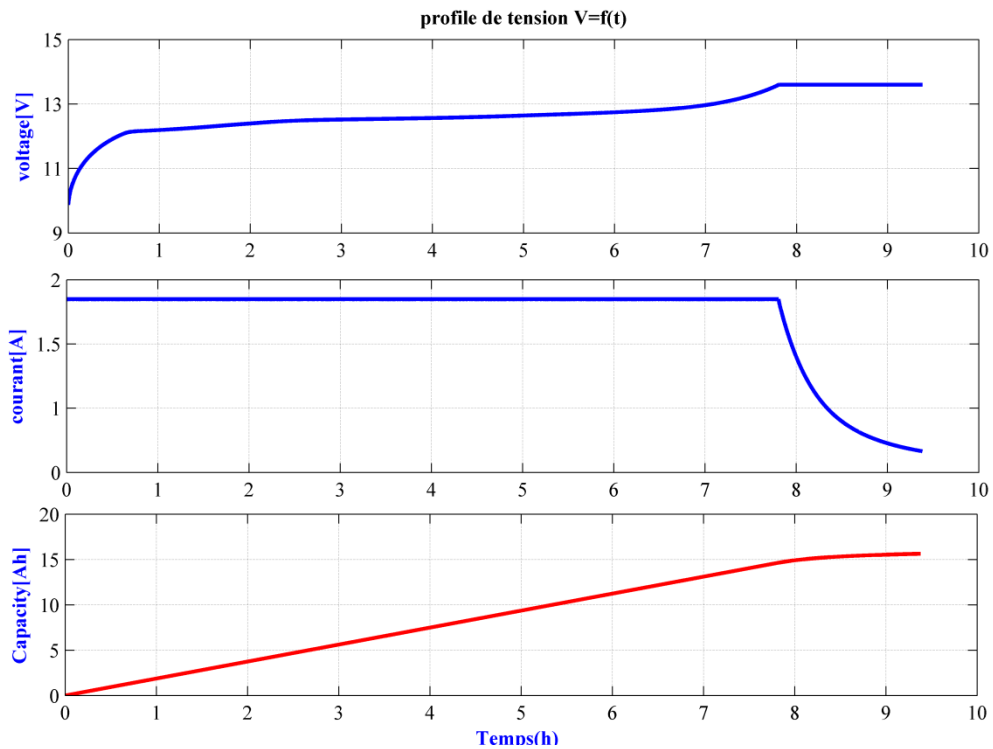


Courbe de polarisation en coordonnées semi logarithmique du CuZn33, eau de mer artificielle (salinité 34.3g/l dont 23.98 g/l NaCl)

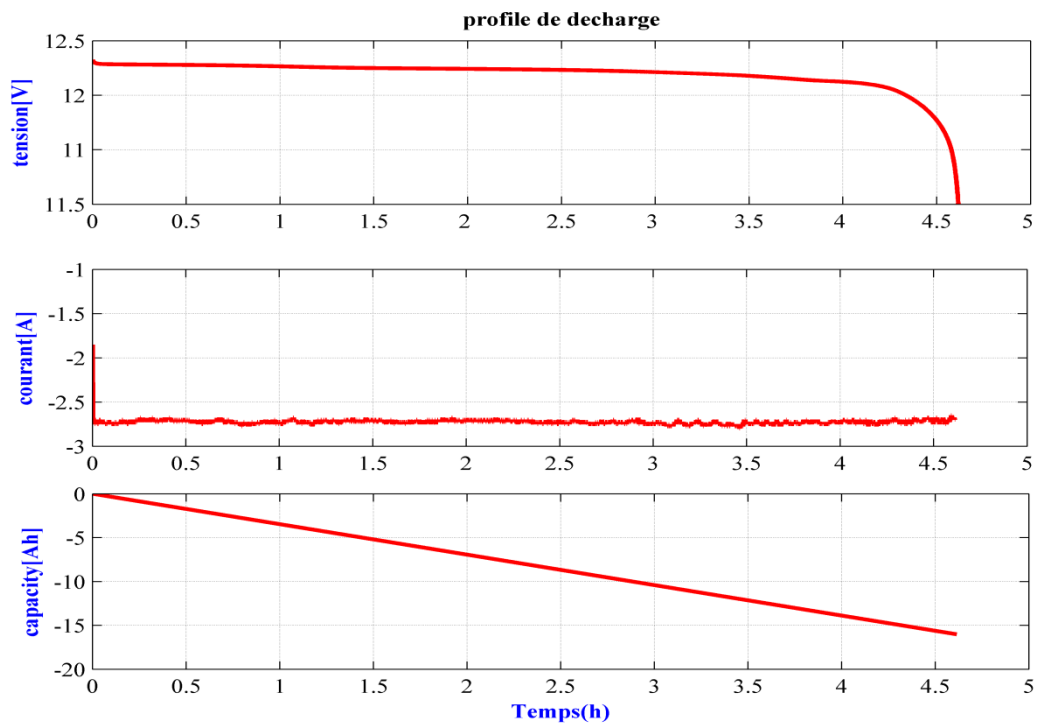


Annexe III

Simulation du profil de charge la batterie

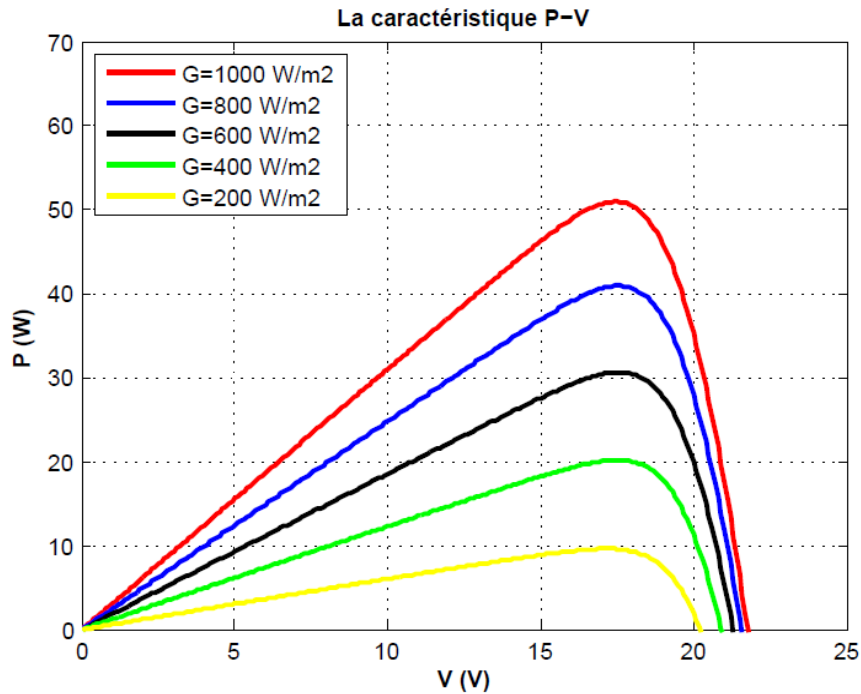


Simulation du profil de décharge de la batterie

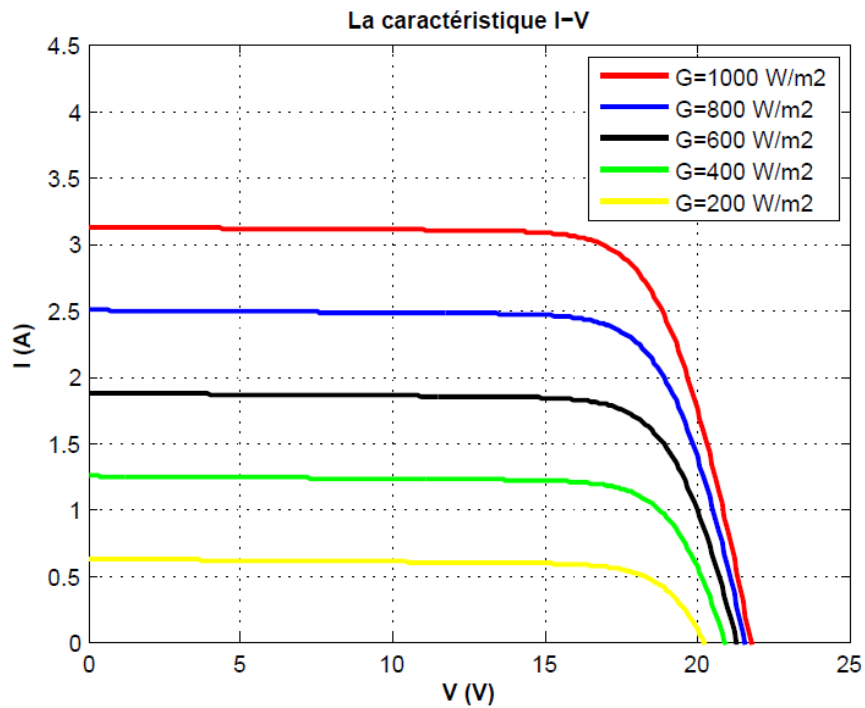


Annexe IV

Caractéristiques Puissance – Tension du panneau solaire



Caractéristiques Intensité – Tension du panneau solaire

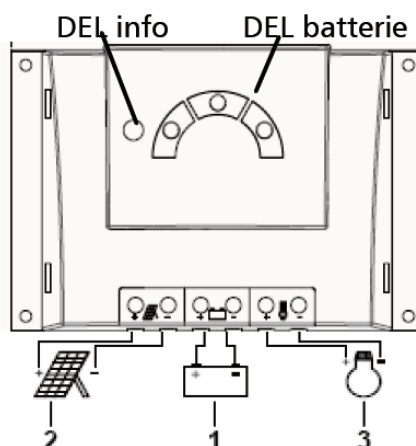


Annexe V

Caractéristiques du régulateur

Steca Solsum F	6.6F	8.8F	10.10F
Caractérisation de la puissance de fonctionnement			
Tension du système	12 V (24 V)		
Consommation propre	< 4 mA		
DC côté entrée			
Voltage circuit ouvert du panneau solaire (à température minimale de fonctionnement)	< 47 V		
Courant du panneau	6 A	8 A	10 A
Côté sortie DC			
Courant de consommation	6 A	8 A	10 A
Tension de fin de charge	13,9 V (27,8 V)		
Tension de charge rapide (Boost)	14,4 V (28,8 V)		
Tension de remise en marche (SOC / LVR) *3	> 50 % / 12,4 V ... 12,7 V > (24,8 V ... 25,4 V)		
Protection contre les décharges profondes (SOC / LVD) *3	< 30 % / 11,2 V ... 11,6 V (22,4 V ... 23,2 V)		
Conditions de fonctionnement			
Température ambiante	-25 °C ... +50 °C		
Installation et construction			
Borne de raccordement (fil à faible diamètre/unifilaire)	4 mm ² / 6 mm ² - AWG 12 / 9		
Indice de protection	IP 32		
Dimensions (X x Y x Z)	145 x 100 x 24 mm		
Poids	env. 150 g		

Raccordement du régulateur

**1re étape : raccordement de la batterie**

Branchez les câbles de raccordement de la batterie à la paire de bornes du milieu (portant le symbole de la batterie) du régulateur de charge solaire tout en respectant la bonne polarité. Retirez le fusible externe, le cas échéant.

Raccordez le câble de raccordement de la batterie A+ au pôle positif de la batterie.

Raccordez le câble de raccordement de la batterie A- au pôle négatif de la batterie.

Insérez à nouveau le fusible externe dans le câble de raccordement de la batterie. Si la polarité n'est pas inversée lors du raccordement, le voyant vert de la DEL info s'allume.

2e étape : raccordement du panneau solaire

Assurez-vous que le panneau solaire soit protégé du rayonnement (le recouvrir ou attendre le tomber du jour). Assurez-vous que le panneau solaire ne dépasse pas le courant d'entrée maximal admissible. Dans un premier temps, raccordez le câble de raccordement du panneau solaire M+ à la paire de bornes gauche du régulateur de charge (portant le symbole du panneau solaire) tout en respectant la bonne polarité. Procédez ensuite de manière identique pour le câble M-. Enlevez la couverture de protection du panneau solaire.

3e étape : raccordement des consommateurs

Dans un premier temps, raccordez le câble de raccordement du consommateur L+ à la paire de bornes droite du régulateur de charge solaire (portant le symbole de la lampe) tout en respectant la bonne polarité. Procédez ensuite de manière identique pour le câble L-. Insérez les fusibles des consommateurs ou branchez les consommateurs.

Remarques : Raccordez les consommateurs ne devant pas être déconnectés par le dispositif de délestage brusque du régulateur de charge, par ex. éclairage d'urgence, liaison radio, directement à la batterie. Les consommateurs ayant une consommation de courant supérieure à la puissance de l'appareil peuvent être raccordés directement à la batterie. Toutefois, la protection contre les décharges profondes du régulateur de charge solaire n'a pas d'effet dans ce cas-là. Des consommateurs ainsi raccordés doivent être protégés séparément.

4e étape : opérations finales

Sécurisez tous les câbles avec des décharges de traction à proximité immédiate du régulateur de charge solaire (environ 10 cm de distance).

Affichage DEL

DEL	État	Signification
DEL info	Allumée en vert	Fonctionnement normal
	Clignote lentement en rouge	Défaillance du système - courant de charge trop élevé - surcharge / court-circuit - surchauffe Avec DEL rouge : - tension batterie trop faible Avec DEL verte : - tension batterie trop élevée
DEL rouge de la batterie	Clignote rapidement*	Batterie vide, avertissement de déconnexion en raison d'une tension faible - les consommateurs sont encore connectés
	Clignote lentement*	Protection contre les décharges profondes active (LVD) - les consommateurs sont déconnectés
DEL jaune de la batterie	Allumée	Batterie faible - les consommateurs sont connectés
	Clignote lentement en jaune*	Point de reconnexion LVD n'a pas encore été atteint - les consommateurs sont toujours déconnectés
DEL verte de la batterie	Allumée	Batterie chargée
	Clignote express en vert*	Batterie pleine - régulation de charge activée

*Clignote lentement : 0,4 Hz : 4 fois en 10 secondes ; clignote rapidement : 3Hz : 3 fois en 1 seconde.