



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 30215 B1** (51) Cl. internationale : **B65D 25/14; C09D 151/06; F24H 1/18**
- (43) Date de publication : **02.02.2009**

- 
- (21) N° Dépôt : **31168**
- (22) Date de Dépôt : **11.08.2008**
- (30) Données de Priorité : **20.01.2006 FR 06 00506**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/FR2007/000098 19.01.2007**
- (71) Demandeur(s) : **SA JULIEN LACAZE, Z.I. BP2 46120 LEYME (FR)**
- (72) Inventeur(s) : **LACAZE, Benoît ; PUECH, Florian ; CANCES, Cécile**
- (74) Mandataire : **M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI**

---

(54) Titre : **CUVE EN MATERIAU COMPOSITE RESISTANT A LA CORROSION**

(57) Abrégé : CUVE EN MATERIAU COMPOSITE RESISTANT A LA CORROSION La présente invention se rapporte à une cuve utile pour recevoir des liquides corrosifs, par exemple pour la production d'eau chaude, dont la paroi, est insensible aux agressions chimiques et plus particulièrement à l'oxydation et au chlore. Elle a pour objet une cuve possédant une paroi composite qui comprend une coque externe en acier, une couche intermédiaire métallique ou céramique, et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique en contact direct avec la couche intermédiaire. De manière avantageuse, le composé polymérique comporte des groupements polaires à caractère électronégatif. Une telle paroi composite peut par exemple comprendre une coque externe en acier, une couche intermédiaire en résine époxy et une couche interne en polypropylène modifié par l'anhydride maléique. Est également revendiqué un procédé de fabrication d'une cuve à paroi composite appelé « rotoenduction », consistant à réaliser par des techniques connues un dépôt métallique ou céramique sur la face interne d'une coque en acier afin de former une couche intermédiaire, puis à fondre le composé polymérique en poudre dans la coque métallisée mue par un système de rotation biaxial, jusqu'à formation d'une couche polymérique continue, qui se solidifie en refroidissant.

ABRÉGÉ

CUVE EN MATERIAU COMPOSITE RESISTANT A LA CORROSION

La présente invention se rapporte à une cuve utile pour recevoir des liquides corrosifs, par exemple pour la production d'eau chaude, dont la paroi, est insensible aux agressions chimiques et plus particulièrement à l'oxydation et au chlore.

Elle a pour objet une cuve possédant une paroi composite qui comprend une coque externe en acier, une couche intermédiaire métallique ou céramique, et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique en contact direct avec la couche intermédiaire. De manière avantageuse, le composé polymérique comporte des groupements polaires à caractère électronégatif. Une telle paroi composite peut par exemple comprendre une coque externe en acier, une couche intermédiaire en résine époxy et une couche interne en polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

Est également revendiqué un procédé de fabrication d'une cuve à paroi composite appelé « rotoenduction », consistant à réaliser par des techniques connues un dépôt métallique ou céramique sur la face interne d'une coque en acier afin de former une couche intermédiaire, puis à fondre le composé polymérique en poudre dans la coque métallisée mue par un système de rotation biaxial, jusqu'à formation d'une couche polymérique continue, qui se solidifie en refroidissant.

Figure 1

## CUVE EN MATÉRIAU COMPOSITE RÉSISTANT À LA CORROSION

La présente invention appartient au domaine des équipements destinés à contenir des fluides potentiellement corrosifs, notamment destinés à la production d'eau chaude.

Elle a pour objet une cuve dont la paroi est fabriquée à partir d'un matériau composite comprenant trois couches associées, qui assure à la fois la rigidité de la paroi et sa stabilité physique et chimique vis-à-vis d'un fluide corrosif ou pouvant l'être dans certaines conditions d'utilisation. Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une telle paroi composite.

Les ballons servant à alimenter en eau chaude les équipements individuels ou collectifs sont généralement fabriqués à partir d'une coque en acier, recouverte d'un matériau isolant thermique. La surface interne doit être traitée de façon à résister à la corrosion car l'eau chaude domestique contient des impuretés et des produits de traitement agressifs vis-à-vis de l'acier, d'autant plus que température est maintenue à un niveau élevé afin d'être distribuée à 65°C. Non seulement l'installation se détériore, ce qui est un problème en soi, mais aussi la corrosion favorise l'encrassement biologique par le développement bactérien sur la paroi intérieure. Il est bien évident que la production d'eau chaude, destinée notamment à un usage alimentaire, ne peut être soumise à ce genre d'aléas.

Pour lutter contre la corrosion, on a recours à un traitement consistant à déposer une matière protectrice sur la surface interne de la coque d'acier en contact avec le liquide. Le matériau déposé doit être choisi de telle sorte que son coefficient de dilatation soit voisin de celui de l'acier afin que la couche de protection reste solidaire de la coque en acier lors des variations de température du système. Il est par exemple connu de projeter un matériau métallique en fusion sur la coque dont la surface a été préalablement rendue rugueuse. Cette technique aussi appelée "métallisation" du fait de l'apport de matière est réalisé sous forme de fines gouttelettes métalliques vaporisées et refroidies, est communément mise en œuvre avec l'aluminium, qui offre en plus l'avantage d'une protection cathodique de l'acier.

Cependant, les techniques de projection de matériaux donnent des surfaces poreuses, qui présentent encore une certaine susceptibilité à la corrosion et à l'encrassement biologique. En effet, des microfissures intragranulaires peuvent se former à l'intérieur de la couche déposée, et d'autre part, lorsque les projections sont réalisées dans l'air, ce qui est la méthode la moins onéreuse, les particules métalliques projetées et le substrat sont soumis

aux phénomènes d'oxydation. Cette fragilité qui restait marginale dans les conditions d'utilisation habituelles, est maintenant devenue un inconvénient majeur.

En effet, les installations de production d'eau chaude sont soumises depuis quelques années à des contraintes sanitaires accrues, suite à l'apparition de plusieurs cas de légionellose, notamment dans des établissements d'hébergement collectif. Des mesures strictes ont été prises pour s'assurer que les installations sont exemptes de tout germe, en réalisant un traitement préventif périodique particulièrement puissant. Il consiste à augmenter pendant quelques heures la concentration en chlore et à porter le fluide à une température supérieure à 72°C, la légionelle résistant jusqu'à des températures voisines de 70°C. La conjugaison du chlore et de la chaleur constitue un traitement efficace, mais qui répété chaque mois est agressif pour les parois des cuves et conduit à une dégradation accélérée des installations.

Il était donc nécessaire de proposer un moyen pour améliorer la résistance du corps de chauffe à cette corrosion accrue. La solution apportée par la présente invention consiste à enduire la face interne des cuves à l'aide d'un matériau résistant à la corrosion, tel qu'une matière plastique. La réalisation de ce principe pose néanmoins un certain nombre de problèmes, liés à l'exigence de cohésion de cette couche avec la paroi métallique.

En effet, les parois des cuves sont communément en acier, matériau qui apporte la rigidité et la résistance mécanique nécessaire à un prix de revient modéré. Or, d'une part l'acier ne présente pas d'affinité particulière pour les matières plastiques, et d'autre part, il présente un coefficient de dilatation important dans l'intervalle de températures concernées, pouvant aller de -20°C à 100°C lors des différentes manipulations, stockage, transport et fonctionnement, alors que les matières plastiques ont un coefficient de dilatation très différent. Sur des cuves de volume important, la dilatation peut entraîner des écarts de plusieurs millimètres, conduisant à la dissociation du revêtement et à la détérioration de la paroi. Il est donc impératif d'assurer une cohésion forte du revêtement avec la paroi.

De manière surprenante, il a été trouvé que des composés polymériques thermoplastiques pouvaient être employés comme revêtement intérieur anticorrosion des cuves, quand ils sont appliqués sur une coque en acier métallisé, c'est-à-dire que la face interne de la coque a été traitée par projection d'un matériau métallique en fusion, ce qui a pour effet de rendre la surface poreuse. La technique d'enduction employée s'inspire des techniques bien connues de rotomoulage et apporte un résultat inattendu. En effet, les propriétés thermoplastiques de nombreux polymères sont connues et mises en oeuvre pour réaliser toute sorte d'objets, par différentes techniques de moulage, et parmi elles le rotomoulage.

Ce procédé de transformation des matières plastiques est réalisé en trois étapes : remplissage d'un moule par un polymère thermoplastique sous forme de granulé ou de poudre, fusion de la matière plastique, puis solidification. Durant le refroidissement l'objet moulé se rétracte et se décolle de lui-même du moule. Or, ce phénomène est totalement contraire à l'objectif recherché, qui est d'obtenir une adhésion forte et durable du composé plastique à la paroi lui donnant sa forme. Néanmoins, les tests à l'arrachement qui ont été conduits par les inventeurs ont montré que l'enduction réalisée en s'appuyant sur la technique du rotomoulage d'une couche mince d'un polymère thermoplastique sur une surface métallisée, conduisait au résultat recherché. La paroi obtenue, objet de la présente invention, peut ainsi être considérée comme une paroi composite, et le procédé de fabrication nouveau, également revendiqué comme objet de l'invention, peut recevoir le nom de "rotoenduction".

Il a été par ailleurs mis en évidence que l'emploi d'un composé polymérique comportant des groupements polaires à caractère électronégatif renforce encore la cohésion du composite obtenu. Sans que des études poussées aient été réalisées pour expliquer cet état de fait, l'hypothèse a été formulée que les métaux employés pour la métallisation de la coque étant électropositifs, ils présentent une affinité plus forte pour les composés dotés de groupements portant des charges partielles  $\delta^-$  négatives, avec lesquels ils peuvent former des liaisons de type liaisons de Van der Waals.

Un objectif de la présente invention est donc d'offrir une cuve utile pour recevoir des liquides corrosifs, par exemple pour la production d'eau chaude, dont la paroi, tout en conservant ses propriétés mécaniques antérieures, est insensible aux agressions chimiques et plus particulièrement à l'oxydation et au chlore. Un autre objectif de l'invention est de fournir une cuve dont la paroi résiste aux contraintes due à la dilatation thermique. Un autre objectif de la présente invention est de fournir une cuve répondant aux exigences ci-dessus durant des périodes de plusieurs années, et avec un coût de fabrication modéré. Un autre objectif de l'invention, est de proposer un procédé de fabrication desdites cuves qui soit fiable et facile à mettre en œuvre.

Finalement en réalisant ces objectifs, la présente invention permet d'offrir aux établissements tels que les hôtels ou les centres hospitaliers, un moyen de distribuer l'eau chaude en toute sécurité, sans surcoût significatif d'équipement ou de fonctionnement.

Plus précisément, la présente invention a pour objet une cuve destinée à contenir un fluide corrosif, originale en ce qu'elle possède une paroi composite comprenant une coque

externe en acier, une couche intermédiaire métallique ou céramique, et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique.

La coque externe est l'élément assurant la résistance mécanique de la paroi composite. Elle confère sa forme à la cuve et sert également de support aux autres couches. Elle est communément en acier. On peut utiliser par exemple des aciers de construction non alliés laminés à chaud, répondant aux normes en vigueur. Son épaisseur est choisie en fonction de la pression d'utilisation et du diamètre de la cuve, conformément au code des appareils à pression et/ou à la réglementation en vigueur dans le pays d'utilisation. Elle peut ainsi être comprise entre 2 mm et 15 mm, plus fréquemment entre 4 mm et 8 mm. Les fabricants d'équipement de chauffage connaissent bien ces normes et les qualités d'acier à mettre à œuvre.

De préférence, afin de réaliser un bon accrochage mécanique de la couche intermédiaire, la surface de la pièce à revêtir est préalablement préparée pour éliminer les oxydes et les calamines, augmenter sa rugosité et permettre aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de la surface. De nombreux procédés sont connus des professionnels et peuvent être valablement mis en œuvre. Par exemple, le procédé appelé traitement par impact peut être employé. Il consiste à projeter un abrasif naturel ou artificiel sur la surface à traiter. La projection peut se faire par air comprimé, soit par un système à dépression (aspiration, succion, effet Giffard), soit par un système à pression directe (surpression). Selon la taille des particules abrasives projetées on parle de sablage (particules fines) ou de grenailage (particules plus grosses). Là encore, ces techniques étant communément employées en métallurgie, l'homme de l'art est à même de choisir sans difficulté les modes opératoires adaptés. On estime que la profondeur du profil de rugosité se situe entre 5% et 25% de l'épaisseur du revêtement ultérieur, avec une valeur optimale autour de 25 % ce qui a pour effet d'augmenter la surface de contact d'un facteur 3 ou 4.

Ainsi dans la cuve selon l'invention, la face intérieure de la coque en acier présente avantageusement une rugosité Ra correspondant à l'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne de la surface, comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 35  $\mu\text{m}$ , de préférence d'environ 15  $\mu\text{m}$ . Elle est totalement recouverte par la couche intermédiaire qui y adhère par un phénomène mécanique avec une force pouvant varier de 20 à 115 MPa après sablage, suivant les procédés et les matériaux.

La couche intermédiaire de la paroi selon l'invention est une couche de nature métallique ou céramique. Elle peut être constituée essentiellement d'un métal choisi parmi

l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'étain, le nickel, le molybdène, le manganèse, ou bien d'un alliage à base de métaux choisis parmi le zinc, le cuivre, le nickel, l'étain.

Selon un autre mode de réalisation, la couche intermédiaire est constituée essentiellement d'une céramique choisie parmi les nitrures tels que NiAl, NiCrBSi, les aluminures comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , ou les oxydes comme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ .

Elle peut être obtenue par une des techniques de traitement thermique avec apport de matière à la disposition de l'homme de l'art. On peut par exemple avoir recours à un traitement avec apport de gaz réactif. Dans ce cas, un substrat (ici la coque en acier) est chauffé superficiellement à l'aide d'un laser. Les espèces chimiques réactives (métal ou céramique à apporter) sont alors adsorbées sur la surface, se dissocient et diffusent dans la matrice du substrat en phase solide ou liquide (traitements thermodiffusionnels assistés par laser), ou bien s'accumulent et conduisent à la formation d'un dépôt sur la surface (dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser, dit LCVD).

On peut également recourir à une méthode d'apport de matière par projection thermique. Dans ce cas, la matière à déposer se présente sous la forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette. Elle est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir sur laquelle elles se solidifient. La surface du substrat ne subit quant à elle aucune fusion.

La couche intermédiaire est poreuse, la porosité provenant soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit de gaz enfermés pendant la solidification. Le taux de porosité varie suivant le process et les matériaux utilisés. Quelle que soit la nature de la couche intermédiaire choisie, celle-ci présente avantageusement un taux de porosité de 0,1 % à 25 %, de préférence compris entre 5 % et 10 %.

Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes ou encore d'autres matériaux provenant des chalumeaux eux-mêmes, des particules non fondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet (en raison de leur taille ou de leur cheminement dans la source de chaleur). En raison de la très grande vitesse de refroidissement des particules au contact du substrat, la présence de microfissures intragranulaires à l'intérieur des dépôts est possible. Par ailleurs, les projections étant réalisées dans l'air, les gouttelettes et le substrat sont soumis au phénomène d'oxydation. Il n'est ainsi pas rare de constater une augmentation du taux d'oxygène pendant la projection. Il doit être souligné ici que les caractéristiques de la couche intermédiaire (métallique ou

céramique) auraient dû conduire les inventeurs à écarter une telle couche de la solution du problème posé par la présente invention. Au contraire l'invention a su tirer parti, pour répondre à l'objectif recherché de stabilité chimique vis-à-vis des fluides corrosifs, de ses propriétés fixantes d'un revêtement polymérique.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la paroi de la cuve peut comprendre en outre une sous-couche d'accrochage entre la coque en acier et la couche intermédiaire. En effet, dans certains cas, notamment pour des métallisations par projection d'oxydes, la rugosité de la coque doit être renforcée. On utilise alors une sous-couche d'accrochage, pouvant être réalisée en différents matériaux, parmi lesquels on peut citer l'aluminure de nickel, le molybdène, ou encore les alliages du type NiCr (80/20) ou MCrAlY (M désignant Ni, Co ou NiCo). Elle peut être appliquée par n'importe quelle technique à la disposition de l'homme du métier, et avantageusement selon la même technique que celle employée pour la métallisation de la coque d'acier.

La paroi de la cuve selon la présente invention comporte une troisième couche, la plus interne, destinée à être en contact avec un fluide corrosif et ainsi à protéger les couches plus externes des agressions chimiques. Elle est fabriquée à base d'un polymère thermoplastique, c'est-à-dire pouvant être ramolli par chauffage et durcissant par refroidissement sans réaction chimique. Il existe de nombreux composés utilisés dans l'industrie que l'on peut se procurer sous différentes formes, par exemple sous forme de poudres ou de granulés, pouvant être commodément mis en œuvre dans les procédés de plasturgie.

Ils sont souvent mélangés à des additifs ou à des aides technologiques, tels qu'une charge pouvant aller jusqu'à 40 % en masse (talc ou carbonate de calcium par exemple), des additifs de renforcement, par exemple de fibre de verre ou de mica à hauteur de 20 à 30 % en masse.

De manière avantageuse, pour la réalisation de la couche interne de la cuve selon l'invention, ledit composé polymérique comporte des groupements polaires à caractère électro-négatif. Il a en effet été observé que le choix de tels polymères conduit à une cohésion encore plus forte entre la couche interne et la couche intermédiaire. Ces groupements peuvent être originellement présents dans le polymère choisi ou apportés par une réaction chimique appropriée, par exemple par greffage de fonctions ou par modification chimique du polymère.



Qu'il comprenne des groupements polaires ou non, le composé polymérique utilisé pour la couche interne selon l'invention peut par exemple être choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes.

On peut employer un polyéthylène pris parmi les nombreux types existant, par exemple parmi les polyéthylènes basse densité (ou PEBD) dont la masse volumique est comprise entre 0,92 g/cm<sup>3</sup> et 0,94 g/cm<sup>3</sup>, ou parmi les polyéthylènes haute densité (PEHD), de masse volumique comprise entre 0,95 g/cm<sup>3</sup> et 0,97 g/cm<sup>3</sup>. On peut également employer des polypropylènes, ceux qui sont utilisés dans l'industrie étant quasiment toujours isotactiques. Ils sont souvent associés à un copolymère.

Les résines fluorocarbonées de formule  $[-CH_2-CF_2-]_n$  sont aussi utilisables pour la réalisation de la couche interne de la cuve selon l'invention. Les principales résines fluorocarbonées sont le PTFE (polytétrafluoroéthylène), le FEP (éthylène-propylène fluoré), le PFA (perfluoroalkoxy), le PVDF (polyfluorovinylidène), ETFE (copolymère modifié d'éthylène et de tétrafluoroéthylène) et l'ECTFE (éthylène/chlorotri-fluoroéthylène).

Sont également utilisables les composés de la famille des polyoxyméthylène (POM). Ce sont des thermoplastiques techniques qui se distinguent par une résistance à la rupture élevée, même à des températures de - 40 °C, un module de Young de l'ordre de 2 800 à 3 600 MPa, une très bonne stabilité dimensionnelle à chaud.

Dans le cas où le polymère n'est pas lui-même porteur de groupements électro-négatifs, il est possible de lui associer de tels groupements, par toute technique appropriée connue de l'homme de l'art. Par exemple, on peut utiliser des polypropylènes greffés avec l'acide acrylique, l'anhydride maléique ou le styrène, des polypropylènes réticulés avec des silanes qui sont ainsi fonctionnalisés selon les besoins. Cette liste est non exhaustive et concerne tous les thermoplastiques, y compris les sous-familles de thermoplastiques greffés.

Selon un mode de réalisation intéressant, le composé polymérique est un polymère modifié par un diacide. En particulier, le composé polymérique peut être un polypropylène modifié par l'anhydride maléique. Le taux d'insertion du motif anhydride peut être plus ou moins élevé. De préférence, selon l'invention, le composé polymérique est un polypropylène modifié par 5 % à 50 % d'anhydride maléique, en mole. De manière

particulièrement préférée, le composé polymérique est un polypropylène modifiée par 20 % d'anhydride maléique, en mole.

Pour remplir sa fonction de protection de manière satisfaisante, la couche intermédiaire doit avoir une épaisseur comprise entre quelques microns et 200  $\mu\text{m}$ . Selon le mode de réalisation préféré de la présente invention, son épaisseur est d'environ 120  $\mu\text{m}$ .

De manière particulièrement préférée, la cuve selon l'invention, destinée à contenir un fluide corrosif possède une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire en aluminium et une couche interne en polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

La cuve selon l'invention peut être fabriquée par tout procédé connu permettant le dépôt de couches métallique ou céramique d'une part et polymérique d'autre part. Toutefois, un procédé particulièrement adapté a été mis au point pour réaliser la paroi composite telle que décrite ci-dessus. Dans son principe, il consiste à réaliser le dépôt métallique ou céramique par les techniques employées couramment pour la fabrication des cuves métallisées classiques, puis à enduire cette surface par un procédé original, que nous appellerons "rotoenduction".

Plus précisément, est revendiqué un procédé de fabrication d'une cuve destinée à contenir un fluide corrosif, ladite cuve possédant une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire métallique ou céramique et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique, procédé qui comprend essentiellement les étapes suivantes :

- une étape de métallisation consistant à déposer un composé métallique ou céramique sur la face interne de ladite coque en acier, pour former ladite couche intermédiaire, et
- une étape d'enduction consistant à :
  - introduire un composé polymérique en poudre dans la coque métallisée fixée à un système de rotation biaxial,
  - mettre la coque métallisée contenant le composé polymérique en poudre en rotation biaxiale et chauffer à une température égale ou supérieure à la température de fusion du composé polymérique, jusqu'à formation d'une couche polymérique continue,
  - refroidir en poursuivant la rotation jusqu'à solidification de la couche polymérique.

Dans la présente demande, le terme "métallisation" s'entend de l'opération de dépôt d'un composé métallique ou céramique sur la face interne de la coque en acier, conduisant à la formation de la couche intermédiaire. Par analogie, on entend par "coque métallisée" une cuve en acier dont la face interne est recouverte d'une couche métallique ou céramique.

Selon une caractéristique intéressante, dans le procédé selon l'invention, la couche intermédiaire est formée par projection thermique

- soit i) d'un métal choisi parmi l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'étain, le nickel, le molybdène, le manganèse;
- soit ii) d'un alliage à base de métaux choisis parmi le zinc, le cuivre, le nickel, l'étain;
- soit iii) d'une céramique choisie parmi NiAl, NiCrBSi,  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ -CaO.

Comme déjà indiqué, le dépôt de la couche intermédiaire sur la coque en acier peut être réalisé par une technique connue en soi. La technique de projection flamme - fil est préférée pour la mise en œuvre de la présente invention. Dans ce cas, la flamme sert à fondre la matière apportée, qui est introduite sous forme de fil, de cordon, ou de baguette, en son centre. La matière d'apport est ensuite projetée sur la surface de la coque par un courant d'air comprimé.

Cette opération est réalisée à l'aide d'un pistolet de projection flamme-fil. L'entraînement du fil peut être animé par un moteur électrique régulé automatiquement, ce qui permet une régularité parfaite de l'avance du fil. De manière commune, la vitesse des particules est d'environ 150 m/s et la distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 mm et 200 mm. Les épaisseurs déposées peuvent aller de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres, à des taux horaires très variables suivant les matériaux, les diamètres de fil utilisés, et les propriétés de dépôts recherchées : de 1 kg/h, pour certaines céramiques préparées sous forme de cordon souple ou de baguette, à plus de 30 kg/h pour des fils anticorrosion tels que le zinc.

Cette technique de projection permet de réaliser le dépôt de toutes les matières citées précédemment. De préférence, la couche intermédiaire est formée par projection d'aluminium selon la technique flamme-fil.

Selon une variante de réalisation du procédé selon l'invention, avant l'étape de métallisation, la coque en acier peut être soumise à un traitement par impact pour accroître sa rugosité. Ce traitement consiste à projeter un abrasif naturel ou artificiel sur la surface à traiter. Les conditions de mise en œuvre sont choisies aisément par l'homme du métier qui

pratique déjà ces techniques de sablage (particules fines) ou de grenailage (particules plus grosses).

Selon une autre variante de réalisation, avant l'étape de métallisation, une sous-couche d'accrochage est appliquée sur la coque. Elle peut être réalisée selon le même procédé que celui qui est employé pour le dépôt de la couche intermédiaire, avec différents matériaux, parmi lesquels on peut citer l'aluminure de nickel, le molybdène, ou encore les alliages du type NiCr (80/20) ou MCrAlY (M désignant Ni, Co ou NiCo).

Une fois que la métallisation est réalisée, la troisième couche peut être appliquée. Il s'agit ici de reproduire la forme intérieure d'une cavité (la surface interne de la paroi de la cuve) qui peut aller de un à 100.000 litres. Pour cela, selon l'invention, on procède en trois phases, par analogie avec les procédés discontinus de transformation des matières plastiques : remplissage de la cavité, fusion de la matière polymérique, solidification de la matière polymérique.

Dans un premier temps, après un préchauffage éventuel, la cavité est chargée de poudre de matière polymère, dont le poids correspond à celui du revêtement à obtenir. La cuve est alors fermée et est mise en rotation grâce à un système mécanique qui permet de la faire tourner autour de deux axes orientés différemment, généralement perpendiculaires l'un par rapport à l'autre.

La cuve, tournant dans tous les sens, est alors chauffée jusqu'à la température de bonne fusion, la température de fusion des polymères thermoplastiques se situant généralement entre 150°C et 300°C. La poudre de matière plastique fondue ruisselle par gravité sur les parois. Les vitesses de rotation étant faibles l'effet de la force centrifuge est négligeable. Selon une caractéristique particulièrement intéressante du procédé de fabrication, la fusion du composé polymérique en poudre est obtenue par chauffage de la coque métallisée le contenant, par un moyen de chauffage externe. Par exemple, l'apport de chaleur est réalisé au moyen d'un four, d'une rampe à gaz ou de panneaux infrarouges. Ainsi, la cuve chauffée transmet sa chaleur à la poudre dont les grains fondent et se collent sur la paroi. A la fin de la période de chauffage, la matière thermoplastique dont la température est supérieure à son point de fusion, a une consistance visqueuse. Le dispositif est retiré du four et mis à refroidir. Le refroidissement peut être accéléré en projetant sur la cuve de l'air frais et/ou un brouillard d'eau.

Différents types de polymères thermoplastiques peuvent être mis en œuvre dans le procédé tel qu'il vient d'être exposé. De manière préférée, les polymères employés dans le procédé

selon l'invention sont choisis parmi ceux qui sont mis en œuvre dans la paroi de la cuve décrite plus haut.

Un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé selon l'invention met en œuvre un composé polymérique en poudre comportant des groupements polaires à caractère électronégatif.

Qu'il comprenne des groupements polaires ou non, le composé polymérique en poudre utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes. De préférence, ledit composé polymérique en poudre est un polymère modifié par un diacide. De manière encore préférée, ledit composé polymérique en poudre est un polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

La cuve telle que décrite et revendiquée dans la présente demande peut être fabriquée par le procédé objet de l'invention ou par tout autre procédé adéquat. Elle trouve une application dans différents domaines industriels, tels que la production d'eau chaude, mais aussi la production industrielle de substances chimiques ou biologiques en réacteurs, ou encore le transport routier ou ferroviaire de fluides corrosifs. Les fluides utilisés dans ces applications peuvent être à des températures faibles, moyennes à élevées et peuvent être plus ou moins agressifs. Les caractéristiques de la cuve permettent son utilisation dans toutes conditions sans dégradation à long terme.

Ainsi, un autre objet de la présente invention est un dispositif destiné à emmagasiner, transporter, stocker ou produire un fluide corrosif, comprenant une cuve à paroi composite telle que décrite précédemment. Plus particulièrement, est revendiqué un dispositif de production d'eau chaude comprenant une cuve à paroi composite selon l'invention.

### **EXEMPLE 1**

#### **Cuve à paroi composite destinée à la production d'eau chaude**

D'autres particularités et avantages de l'invention seront mieux compris à l'aide de l'exemple non limitatif ci-après. Il concerne la paroi composite d'une cuve destinée à la production d'eau chaude et son mode de fabrication.

Cette paroi a été réalisée à partir d'une coque en acier de construction non allié, répondant à la norme européenne portant le N° EN 10025:1993 (désignation symbolique : S235JR,

désignation numérique :1.0037) et à la norme française N° NF A 35-501 (désignation : E 24-2), d'épaisseur 3 mm, et formant une cuve cylindrique d'un volume de 50 litres.

La face interne a subi un traitement par impact à l'aide d'une sableuse munie d'une buse cylindrique projetant du corindon à pression d'air d'environ 7 bars. L'angle de projection est pratiquement tangentiel par rapport à la surface (30 à 40 degrés) La température ambiante est à 20°C pour éviter autant que possible l'oxydation. A l'issue du sablage, la face intérieure de la coque en acier présente une rugosité Ra de 15 µm, ce qui représente 25 % de l'épaisseur de la couche intermédiaire qui va être maintenant déposée.

La couche intermédiaire est en aluminium haute pureté (99,9 %). Elle est déposée par projection thermique selon la technique flamme-fil. Le pistolet de projection utilisé est réglé automatiquement. L'avance du fil est animée par un moteur électrique à la vitesse fixe d'un mètre par minute. Pour les deux fonds de cuve, la couche est appliquée manuellement. Dans la virole, les mouvements du pistolet de projection sont automatisés et réglés par des capteurs. La métallisation est réalisée à 20°C, afin de réduire l'oxydation. La couche d'aluminium ainsi déposée a une épaisseur de 120 µm avec un taux de porosité de 8 %.

La couche interne de la paroi est constituée d'un polypropylène modifié par l'anhydride maléique. Le taux d'insertion du motif anhydride est de 20 % en mole. Le point de fusion est de  $T_f = 162$  °C. Un tel polypropylène modifié par l'anhydride maléique est obtenu par les procédés connus de fabrication des matières premières polymères.

Elle a été réalisée de la manière suivante. La cuve est montée sur un système mécanique qui permet de la faire tourner autour de deux axes perpendiculaires. L'ensemble est introduit dans un four et est préchauffé à 220°C pendant 20 minutes. Puis 1,4 kg de poudre de polypropylène modifié est introduit dans la cavité de la cuve et la cuve est fermée par des raccords rapides. Elle est mise en mouvement et est maintenue à la température de 220°C pendant 14 mn. Puis le dispositif est retiré du four et de l'air frais est projeté sur la cuve jusqu'à ce que la température atteigne 50 °C. Puis le refroidissement est poursuivi jusqu'à la température ambiante, deux heures au moins. La couche polymérique ainsi obtenue a une épaisseur constante d'environ 120 µm sur toute la surface interne de la cuve.

La paroi composite a été soumise à différents tests pour évaluer ses performances. Il a été constaté d'une part que lors de variations de température, les couches restent unies bien que leur coefficient de dilatation soit différents. On attribue par hypothèse ce résultat au

fait que la couche intermédiaire absorbe la dilatation différentielle entre les matériaux des couches externe et interne de la paroi.

Il a par ailleurs été constaté que la couche polymérique est très fortement ancrée à son substrat, comme le montrent les tests détaillés à l'exemple 2.

## **EXEMPLE 2**

### Tests d'arrachement

Les tests d'arrachement ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction spécialement conçue à cet effet (représentée sur la Figure 1) sur des éprouvettes préparées avec les matériaux décrits à l'exemple 1 et dans des conditions analogues.

### **Préparation des éprouvettes**

Chaque éprouvette 1 est constituée d'une plaque d'acier métallisée à l'aluminium 2, recouverte d'une couche 3 de polypropylène modifié par fusion dans un four à 220°C. Lorsque le polymère est fondu, on retire l'éprouvette 1 du four et on dépose à sa surface une seconde plaque d'acier métallisée à l'aluminium 4, identique à la précédente, et munie d'un crochet 5 placé perpendiculairement au plan de l'éprouvette 1. Puis le tout est replacé dans le four pendant 14 mn. Après refroidissement, on obtient une structure en sandwich avec une couche polymérique 3 fixée aux deux plaques métalliques 2, 4. La plaque inférieure 2 a une dimension de 200 mm x 100 mm, elle est en outre munie de moyens de suspension de masses, par exemple d'anneaux 6, alors que la plaque supérieure 4 n'a une surface que de 50 mm x 50 mm. Leur épaisseur est de 3 mm environ, ainsi que celle de la couche polymérique.

### **Mesure de la force d'arrachement**

On tranche la couche 3 de polymère dans son épaisseur autour de la plaque supérieure 4, de manière à isoler latéralement un échantillon de revêtement polymérique 7 de 50 mm de côté centré sur l'axe du crochet 5. On suspend l'éprouvette 1 par le crochet 5 et on fixe des charges aux anneaux 6, de masse de plus en plus élevée (de 10 Kg en 10 kg). On mesure ainsi la masse nécessaire pour décoller l'échantillon 7 d'une au moins des plaques 2 ou 4, en moins d'une minute et on calcule la force correspondante, exprimée en daNcm<sup>2</sup>.

### **Résultats du test**

Cinq éprouvettes identiques ont été préparées et soumises au test d'arrachement. Les résultats sont présentés dans le tableau 1

Selon les conventions habituellement retenues, on considère qu'un matériau est solidaire d'un autre quand la force d'arrachement nécessaire pour les séparer est supérieure à 0,8 MPa, soit 8 daNcm<sup>-2</sup>. Avec une valeur moyenne d'environ 38 daNcm<sup>-2</sup>, on peut affirmer que la paroi composite des éprouvettes E1 à E5 présente une cohésion très forte.

On note également que les cinq répétitions donnent le même résultat (écart type très faible), ce qui indique que le procédé de fabrication est reproductible et fiable et qu'il permet d'obtenir une paroi de cuve de qualité constante. Le fait que l'arrachement se produit aussi bien sur la plaque inférieure que supérieure va dans le même sens. Ceci est très important du point de vue de l'homogénéité de l'enduit déposé et de la longévité des cuves.

TABLEAU 1

Éprouvette	force d'arrachement (daNcm <sup>-1</sup> )
E1	37
E2	38,2
E3	38,6
E4	38
E5	39
Moyenne	38,2
Écart Type	0,67



## REVENDEICATIONS

1- Cuve destinée à contenir un fluide corrosif *caractérisée en ce qu'*elle possède une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire métallique ou céramique, et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique **en contact direct avec la couche intermédiaire.**

2- Cuve selon la revendication 1 *caractérisée en ce que* la couche interne comprend essentiellement un composé polymérique comportant des groupements polaires à caractère électronégatif.

3- Cuve selon la revendication 1 ou 2 *caractérisée en ce que* le composé polymérique est choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes.

4- Cuve selon la revendication 2 *caractérisée en ce que* le composé polymérique est un polymère modifié par un diacide.

5- Cuve selon la revendication 4 *caractérisée en ce que* le composé polymérique est un polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

6- Cuve selon la revendication précédente *caractérisée en ce que* le composé polymérique est un polypropylène modifié par 5 % à 50 % d'anhydride maléique, en mole.

7- Cuve selon la revendication précédente *caractérisée en ce que* le composé polymérique est un polypropylène modifiée par 20 % d'anhydride maléique, en mole.

8- Cuve selon l'une des revendications 1 à 7 *caractérisée en ce que* la couche intermédiaire est constituée essentiellement d'un métal choisi parmi l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'étain, le nickel, le molybdène, le manganèse, ou d'un alliage à base de métaux choisis parmi le zinc, le cuivre, le nickel, l'étain.

9- Cuve selon l'une des revendications 1 à 7 *caractérisée en ce que* la couche intermédiaire est constituée essentiellement d'une céramique choisie parmi NiAl, NiCrBSi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CaO.

10- Cuve selon l'une des revendications 8 ou 9 *caractérisée en ce que* la couche intermédiaire présente un taux de porosité de 0,1 % à 25 %, de préférence de 5 % à 10 %.

11- Cuve selon l'une quelconque des revendications précédentes *caractérisée en ce que* la face intérieure de la coque en acier présente une rugosité comprise entre 10 et 35  $\mu\text{m}$ , de préférence 15  $\mu\text{m}$ .

12- Cuve selon l'une des revendications précédentes *caractérisé en ce qu'elle* comprend une sous-couche d'accrochage entre la coque en acier et la couche intermédiaire.

13- Cuve destinée à contenir un fluide aqueux selon la revendication 1 *caractérisée en ce qu'elle* possède une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire en aluminium et une couche interne en polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

14- Procédé de fabrication d'une cuve destinée à contenir un fluide corrosif, possédant une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire métallique ou céramique et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique *caractérisé en ce qu'il* comprend essentiellement les étapes suivantes :

- une étape de métallisation consistant à déposer un composé métallique ou céramique sur la face interne de ladite coque en acier, pour former ladite couche intermédiaire, et
- une étape d'enduction consistant à :
  - introduire un composé polymérique en poudre dans la coque métallisée fixée à un système de rotation biaxial,
  - mettre la coque métallisée contenant le composé polymérique en poudre en rotation biaxiale et chauffer à une température égale ou supérieure à la température de fusion du composé polymérique, jusqu'à formation d'une couche polymérique continue,
  - refroidir en poursuivant la rotation jusqu'à solidification de la couche polymérique.

15- Procédé selon la revendication 14 *caractérisé en ce que* la couche intermédiaire est formée par projection thermique i) d'un métal choisi parmi l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'étain, le nickel, le molybdène, le manganèse; ou ii) d'un alliage à base de métaux choisis parmi le zinc, le cuivre, le nickel, l'étain; ou iii) d'une céramique choisie parmi NiAl, NiCrBSi,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ .

16- Procédé selon la revendication 15 *caractérisé en ce que* la couche intermédiaire est formée par projection d'aluminium selon la technique flamme-fil.

17- Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16 *caractérisé en ce que*, avant l'étape de métallisation, la coque en acier est soumise à un traitement par impact pour accroître sa rugosité.

18- Procédé selon l'une des revendications 14 à 17 *caractérisé en ce que*, avant l'étape de métallisation, une sous-couche d'accrochage est appliquée sur la coque.

19- Procédé selon l'une des revendications 14 à 18 *caractérisé en ce que* la fusion du composé polymérique en poudre est obtenue par chauffage de la coque métallisée le contenant, par un moyen de chauffage externe.

20- Procédé selon l'une des revendications 14 à 19 *caractérisé en ce que* ledit composé polymérique en poudre comporte des groupements polaires à caractère électronégatif.

21- Procédé selon l'une des revendications 14 à 20 *caractérisé en ce que* ledit composé polymérique en poudre est choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes.

22- Procédé selon la revendication 14 à 20 *caractérisé en ce que* ledit composé polymérique en poudre est un polymère modifié par un diacide.

23- Procédé selon la revendication précédente *caractérisé en ce que* ledit composé polymérique en poudre est un polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

24- Dispositif destiné à emmagasiner, transporter, stocker ou produire un fluide corrosif *caractérisé en ce qu'*il comprend une cuve selon l'une des revendications 1 à 13.

25- Dispositif de production d'eau chaude comprenant une cuve selon l'une des revendications 1 à 13.

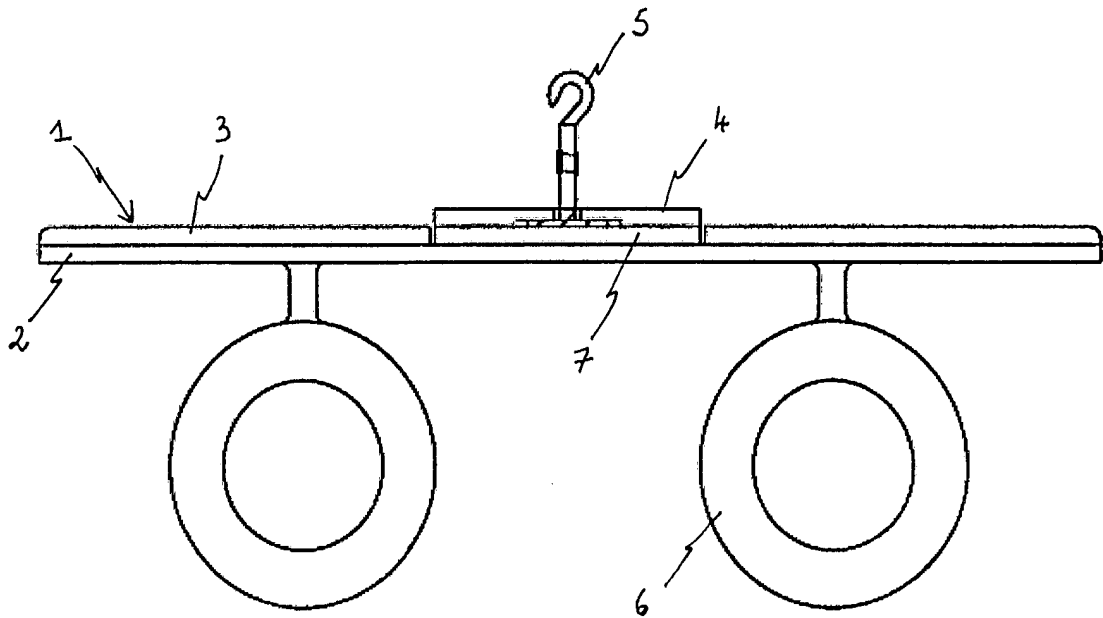


FIGURE 1