



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 33700 B1

(51) Cl. internationale :
**C03C 3/091; C03C 3/093;
C03C 27/02**

(43) Date de publication :
01.10.2012

(21) N° Dépôt :
34816

(22) Date de Dépôt :
27.04.2012

(30) Données de Priorité :
28.10.2009 ES P200902057

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/ES2010/000355 12.08.2010

(71) Demandeur(s) :
**ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A., AVENIDA DE LA BUHAIRA 2-41018
- SEVILLA (ES)**

(72) Inventeur(s) :
**MARTINEZ SANZ, Noelia ; OTEO MAZO, José Luis ; RUBIO ALONSO, Juan ; RUBIO
ALONSO, Fausto ; MAZO FERNANDEZ, Alejandra**

(74) Mandataire :
CABINET PATENTMARK

(54) Titre : **NOUVELLES COMPOSITIONS DE VERRE ET PROCÉDÉ DE RÉALISATION
D'UNE LIAISON VERRE-MÉTAL**

(57) Abrégé : L'invention concerne de nouvelles compositions de verre et un procédé de réalisation d'une liaison verre-métal, le nouveau verre comprenant des oxydes dont les proportions dépendent des exigences requises, le coefficient de dilatation thermique revêtant une importance particulière, ce coefficient de dilatation thermique étant ajusté de façon à coïncider avec celui de la partie métallique ou de l'alliage avec lequel on souhaite réaliser la soudure verre-métal, ce qui permet de réaliser de manière satisfaisante ladite soudure, d'où l'obtention d'une liaison verre-métal solide, exempte de tensions et durable, qui peut être utilisée, entre autres, pour obtenir des pièces faisant partie de collecteurs solaires.

NOUVELLES COMPOSITIONS DE VERRE ET PROCÉDÉ DE RÉALISATION
D'UNE LIAISON VERRE-MÉTAL

Abrégé

- 5 Nouvelles compositions de verre et procédé de réalisation d'une liaison verre-métal, comprenant le nouveau verre :

Oxyde	(%)
B ₂ O ₃	8-13.5
Al ₂ O ₃	5-9
Na ₂ O	3-9
K ₂ O	0-5
CaO	2-4
MgO	0-4
ZnO	0-4
SiO ₂	Jusqu'à 100

- 10 Dont les proportions dépendent des exigences requises, le coefficient de dilatation thermique revêtant une importance particulière, ce coefficient de dilatation thermique étant ajusté de façon à coïncider avec celui de la partie métallique ou de l'alliage avec lequel on souhaite réaliser la soudure verre-métal, ce qui permet de réaliser de manière satisfaisante ladite soudure, d'où l'obtention d'une liaison verre-métal solide, exempte de tensions et durable, qui peut être utilisée, entre autres, pour obtenir des pièces faisant partie de
- 15 collecteurs solaires.



NOUVELLES COMPOSITIONS DE VERRE ET PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UNE LIAISON VERRE-MÉTAL

Secteur technique de l'invention

5 L'invention concerne de nouvelles compositions de verre, dont les coefficients de dilatation peuvent être sélectionnés de façon à pouvoir être employés comme des verres de soudure pour des liaisons verre-métal, telles que celles présentées pour les tubes collecteurs d'énergie solaire.

État de la technique antérieure à l'invention

10 Les liaisons verre-métal s'emploient actuellement dans une grande variété de domaines technologiques tels que ceux de l'industrie électronique, électrique, médicale, etc. Ces liaisons sont spécialement utiles pour les dispositifs qui doivent travailler dans des conditions de vide, car les liaisons formées entre le verre et le métal sont assez fortes et étanches. Les propriétés
15 de ces liaisons verre-métal résident dans les bonnes caractéristiques structurales des matériaux qui les composent, leur important pouvoir isolant, leur inaltérabilité chimique et leur imperméabilité tant aux solides, liquides qu'aux gaz.

20 Ce genre de liaisons ont été développées récemment pour des parties de tubes de collecteurs solaires, ce qui exige une durabilité dans le temps en supportant autant les inclémences météorologiques (changements de température entre le jour et la nuit, entre les stations), des efforts mécaniques et thermiques, températures de travail de jusqu'à 400 °C et une étanchéité complète.

25 Il existe deux types de liaisons verre-métal :

1. Des liaisons dans lesquelles coïncident les coefficients de dilatation : des liaisons où le coefficient de dilatation et de contraction du verre et du métal sont similaires, de sorte que les liaisons résultantes présentent des tensions qui se trouvent dans une limite sûre, autant pendant l'élaboration de la
30 liaison comme au long de la vie utile du dispositif.

2. Des liaisons dans lesquelles ne coïncident pas les coefficients de dilatation : Des liaisons où le coefficient de dilatation et contraction du verre et

ceux du métal diffèrent considérablement, de sorte que les tensions résultant de cette liaison sont palliées en employant :

Des métaux de diamètre petit, donnant lieu aux dénommées liaisons de compression.

5 Des métaux ductiles qui amortissent une partie des tensions générées.

Des verres intermédiaires, de sorte que les coefficients de dilatation s'ajustent progressivement de façon à ce que la dernière liaison entre le verre et le métal sera celle du premier type.

10 3. Des liaisons de soudure, dans lesquelles la partie métallique se soude à une couche en métal qui est déposée au préalable sur la surface du verre au moyen d'une des différentes méthodes existantes.

4. Des liaisons mécaniques entre le verre et le métal.

Actuellement la plupart des liaisons verre-métal sont obtenues par les deux premières méthodes.

15 Les conditions les plus importantes pour que se produise la liaison verre-métal sont les suivantes : qu'il existe une bonne adhérence entre les matériaux à lier, que les coefficients de dilatation soient compatibles et que la température de ramollissement du verre employé soit relativement basse et que cette température de travail n'affecte pas les matériaux à lier.

20 Un des éléments fondamentaux des centrales d'énergie solaire basées sur des collecteurs cylindro-paraboliques (CCP) est le tube absorbeur et quoique dans l'actualité le fonctionnement desdites centrales d'énergie solaire est en train de se développer et de s'améliorer de sorte à générer de l'énergie d'une façon de plus en plus efficace et respectueuse avec l'environnement , dû
25 au coût élevé des dispositifs qui les comportent, surtout des tubes absorbeurs, le temps de vie utile doit se prolonger autant que possible (10-20 ans).

30 Le tube absorbeur est constitué par deux tubes agencés de façon concentrique, un tube en verre agencé dans la partie extérieure et un autre métallique placé dans la partie interne, dans lequel circule un liquide, généralement de l'huile synthétique, qui se chauffe par effet des rayons solaires jusqu'à approximativement 400 °C. Ce liquide après une série de procédés



produit une vapeur surchauffée qui finalement se transforme en énergie électrique.

Les deux tubes constituant la partie du tube absorbeur sont séparés par une chambre sous-vide et, sont liés à leur tour, par l'intermédiaire d'une liaison
5 verre-métal. Dû aux grandes dimensions et au poids du tube absorbeur (4 mètres de longueur et 100 mm de diamètre approximativement), ainsi qu'à la nature vitreuse du tube extérieur et que ces deux dispositifs sont placés en plein air et sont sujets à subir les inclémences météorologiques (de la grêle, de la pluie, l'érosion des particules de poussière, etc.) font de la liaison verre-métal
10 une des parties plus importantes et faibles du collecteur cylindro-parabolique. En outre, le scellement entre les deux tubes doit être hermétique et le vide doit se maintenir de sorte à minimiser les pertes de chaleur et à optimiser la génération d'énergie.

Les premières tentatives d'obtenir ce type de liaisons verre-métal
15 présentes dans les collecteurs solaires se mirent en oeuvre avec une approximation de la méthode HouseKeeper où on employait une planche fine en cuivre et un verre dont les coefficients de dilatation différaient considérablement. Le métal était aminci pour faciliter la formation de la liaison verre-métal et ultérieurement le verre était chauffé de telle sorte que le métal
20 pouvait être introduit à l'intérieur. Dû à la faible épaisseur du métal et à la nature ductile du cuivre les tensions générées dues aux différences entre les coefficients de dilatation se minimisaient et on obtenait une liaison verre-métal satisfaisante.

Dû à la nature et à l'épaisseur du métal employé, celui-ci était capable de
25 supporter les tensions générées pendant le refroidissement de la pièce ainsi que pendant la vie utile du dispositif. Cependant, ce type de soudures verre-métal ne satisfaisait pas complètement les conditions de ces systèmes car ils étaient la partie plus faible dudit système et en conséquence une des parties à améliorer.

30 Plus tard un nouveau progrès fut introduit pour ce type de systèmes, comme celui consistant en employer un métal et un verre dont les coefficients de dilatation soient très similaires de sorte que la liaison soit beaucoup plus

forte que celle achevée au moyen de la méthode HouseKeeper et donc la durée du système soit aussi beaucoup plus longue.

Actuellement au niveau commercial on emploie un verre et un alliage métallique dont les coefficients de dilatation se situent autour de $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

5 Les verres possèdent de nombreuses qualités qui les rendent appropriés pour l'industrie du vide, ces avantages sont entre autres :

- Ils sont pratiquement imperméables aux gaz.
- Selon leur composition chimique ils peuvent transmettre sélectivement à plusieurs longueurs d'onde.
- 10 - Ils présentent de bonnes propriétés d'isolation électrique.
- Ils sont facilement moulés à la flamme.
- Au moyen de l'élection d'une certaine composition chimique les propriétés du verre peuvent varier de sorte à pouvoir obtenir des verres dont les propriétés coïncident avec le métal souhaité.

15 C'est dans cette ligne qui se développe l'invention que nous proposons ci-dessous.

Description de l'invention

C'est l'objet de la présente invention décrire une nouvelle famille de compositions de verre qui peuvent être employées pour obtenir des liaisons
20 verre-métal. Les caractéristiques du verre seront conçues de façon qu'on puisse obtenir des verres présentant des propriétés, telles qu'un coefficient de dilatation thermique et une résistance chimique, qui permettent d'obtenir des liaisons verre-métal où les coefficients de dilatation thermique soient aussi proches que possible.

25 On a essayé de faire des variations de solutions existantes, en augmentant la sélection des métaux ou alliages métalliques connus sur lesquels on peut effectuer la soudure, mais on n'a pas trouvé de métaux ou alliages permettant d'effectuer ladite soudure en de meilleures conditions, car les coefficients de dilatation diffèrent beaucoup. D'autre part on pourrait
30 employer un autre type de verre avec un coefficient de dilatation supérieur mais généralement l'augmentation du coefficient de dilatation comporte un détriment des propriétés, au moins de la résistance chimique.



Les verres employés pour des liaisons avec d'autres matériaux peuvent généralement se classer comme des verres "*durs*" et "*tendres*" en fonction du coefficient de dilatation α . Les verres durs ont un coefficient de dilatation petit, $\alpha < 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, tandis que les verres tendres ont des coefficients de dilatation plus grands, $\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. En général, les verres avec des coefficients de dilatation grands ont des températures de ramollissement et de travail plus basses, mais normalement ceci comporte un détriment des propriétés chimiques dudit verre. Donc c'est aussi un objet de la présente invention que les verres conçus présentent un coefficient de dilatation $\alpha \sim 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et que celui-ci soit toujours $< 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

C'est aussi un objet de la présente invention, la conception de nouveaux verres dont les coefficients de dilatation s'ajustent autant que possible à la partie métallique ou alliage métallique, de sorte qu'il ne soit pas nécessaire l'emploi de verres intermédiaires, qui font monter les coûts du procédé et limitent son industrialisation. En plus, ces verres intermédiaires présentent souvent une résistance chimique limitée, ce qui limite la durabilité des dispositifs obtenus au cours du temps et le limite aussi pour son emploi sous certains efforts mécaniques ou conditions de travail.

On sélectionne comme partie métallique ou alliage à lier au verre conçu un alliage à base de fer. Cet alliage présente en plus du fer, aussi du nickel et du cobalt, qui font que cet alliage soit tout à fait apte pour être employé dans des liaisons verre-métal avec des verres présentant des coefficients de dilatation comme ceux décrits dans ce brevet.

Ce type d'alliages fut développé fondamentalement pour être lié à des verres durs dû aux problèmes rencontrés quand on travaillait avec du molybdène et du tungstène, qui étaient les métaux traditionnellement employés car leurs coefficients de dilatation thermique étaient les plus proches pour ce type de verres.

Dans l'actualité ces alliages s'emploient largement pour la fabrication de liaisons verre-métal pour l'obtention de liaisons fortes où sont requises des conditions de vide ou ultravide comme par exemple dans la fabrication de tubes radiogènes.

Parmi ces alliages sont sélectionnés ceux connus comme Nilo-K (ou avec beaucoup d'autres noms tels que Kovar, Nicoseal, Nicosel, Rodar, Telcoseal, Sealvar, Dilver, Pernifer 29-18, Alliage 29-17, ASTM F 15, DIN 17745, AFNOR NF A54-301 et SEW 385) qui est un alliage ternaire présentant
5 un 29 % de nickel, un 17 % de cobalt, <0.2 % de silicium, < 0.3 % manganèse, < 0.2 % de carbone et le reste en fer. Cet alliage présente un coefficient de dilatation $\alpha \sim 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Dans cette invention est proposée une nouvelle famille de compositions de verre, dont les coefficients de dilatation peuvent être conçus de sorte qu'ils
10 s'approximent à celui de la partie métallique ou alliage avec lequel on veut le lier. Le coefficient de dilatation est conçu en fonction de la composition en oxydes formant partie du verre.

La plupart des métaux ou alliages employés dans les liaisons avec des verres présentent des courbes d'expansion thermique très différentes aux
15 caractéristiques des verres. Pour obtenir une soudure sûre et exempte de tensions les coefficients de dilatation entre le verre et le métal, doivent coïncider uniquement dans la région de température inférieure à la zone de transformation du verre, en fait, généralement pour des températures supérieures, l'expansion thermique des deux parties diffère toujours.

20 La présente invention recueille une famille de verres constitués fondamentalement et la plupart du temps par la suivante liste d'oxydes : SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , ZnO et en moindre proportion, < 1 %, par d'autres oxydes qui peuvent être présents dans la matière première comme des impuretés (TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , etc.) ou un autre type de composés pouvant être
25 employés comme des agents d'affinage chimiques pendant le procédé d'élaboration du verre.

La famille de verres de la présente invention est constituée par des proportions, exprimées en oxydes comme ceux qui se montrent ci-dessous :

Oxyde	(%)
B_2O_3	8-13,5
Al_2O_3	5-9
Na_2O	3-9

K ₂ O	0-5
CaO	2-4
MgO	0-4
ZnO	0-4
SiO ₂	Jusqu'à 100

La présente invention recueille aussi de nouvelles compositions de verre qui peuvent être employées dans l'élaboration de liaisons verre-métal présentes par exemple dans des tubes pour des collecteurs solaires. Lesdites
5 compositions présentent des coefficients de dilatation compris entre 3 et 8 x 10⁻⁶ °C⁻¹.

On a augmenté la quantité de CaO par rapport aux autres familles de verres préalablement décrites, ce qui a réduit la température de travail du verre et donc a réduit aussi les coûts pendant l'élaboration du verre. En plus, quoique
10 la température de manufacture du verre ait été réduite, ce résultat n'a pas été au détriment des propriétés chimiques du verre ainsi obtenu.

Description d'une réalisation préférentielle

Pour atteindre une meilleure compréhension de l'invention, par la suite nous allons décrire comment serait une des compositions préférentielles ainsi
15 que le procédé pour effectuer la liaison, aussi selon une réalisation préférentielle.

De préférence, la composition de cette famille de verres consiste en: 74,2 % SiO₂, 8,56 % B₂O₃, 5,72 % Al₂O₃, 5,63 % Na₂O, 2,13 % K₂O, 3,57 % CaO. La composition préférée présente un coefficient de dilatation de 5.3 x 10⁻⁶
20 °C⁻¹, cette propriété a pu être ajustée au moyen d'un calcul théorique préalable des compositions de oxydes présentes dans le verre. La résistance hydrolytique, étant entendue par résistance hydrolytique celle offerte par le verre à la cession de substances minérales solubles dans l'eau, à 98 °C de ce verre a été évaluée en employant l'ISO 719, résultant être HGA 1.

25 En ce qui concerne le procédé de réalisation de la liaison, celui-ci implique une série d'étapes qui doivent être réalisées de façon continue sans

intervalles de temps morts entre elles. Les étapes sont les suivantes : a) La préparation du métal, b) la soudure métal-verre et c) l'élimination des tensions.

Ci-dessous on décrit chaque étape du procédé.

a) La préparation du métal :

- 5 – En premier lieu on doit effectuer un nettoyage et décrassage dudit métal.
- Après on doit mener à bout une oxydation superficielle de ladite partie métallique pour promouvoir une meilleure adhérence avec le verre dans la liaison verre-métal. Cette oxydation doit être effectuée entre 850 et 900 °C, dans une atmosphère d'air, jusqu'au moment où on s'aperçoit
- 10 que la partie métallique présente une coloration rougeâtre.

b) la soudure métal -verre :

- Après avoir effectué l'oxydation du métal accomplir le chauffage de la partie du verre à lier avec le métal jusqu'à atteindre une température supérieure à sa température de ramollissement
- 15 – Une fois qu'on atteint la température de ramollissement on approxime les deux parties de façon à ce que le verre et le métal soient adhérents en formant une liaison verre-métal ayant les propriétés appropriées et suffisantes pour le but souhaité.

c) L'élimination des tensions :

- 20 – Une fois effectuée la liaison verre-métal on réalisera un traitement thermique qui éliminera les tensions présentes aussi bien dans le verre que dans la liaison verre-métal.
- Quand le traitement thermique sera fini on observera que le métal présente une coloration grisâtre, n'étant pas souhaitable une coloration
- 25 noire dans le métal qui pourrait indiquer une suroxydation de celui-ci. Si cette suroxydation s'était produite, elle pourrait provoquer une moindre adhérence entre le verre et le métal, ce qui diminuerait aussi bien la force que la durabilité de la liaison et de ce fait, du dispositif.

REVENDEICATIONS

1. Nouvelles compositions de verre pour former des liaisons verre-métal **caractérisées en ce** qu'elles consistent en :

Oxyde	(%)
B ₂ O ₃	8-13,5
Al ₂ O ₃	5-9
Na ₂ O	3-9
K ₂ O	0-5
CaO	3,57-4
MgO	0-4
ZnO	0-4
SiO ₂	74,2-100

permettant d'ajuster des propriétés telles que le coefficient de dilatation thermique de façon à l'approximer le plus possible au coefficient du métal avec lequel il va être lié.

2. Nouvelles compositions de verre pour des liaisons verre-métal selon la revendication 1 **caractérisées en ce** qu'il existe un verre préféré avec une composition de 74,2 % SiO₂, 8,56 % B₂O₃, 5,72 % Al₂O₃, 5,63 % Na₂O, 2,13 % K₂O, 3,57 % CaO qui comporte des propriétés optimales pour son utilisation dans la formation de liaisons pour des tubes absorbeurs d'énergie solaire.

