

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 35435 B1** (51) Cl. internationale : **G09D 5/10; G09D 7/12; F24J 2/46**
(43) Date de publication : **01.09.2014**

(21) N° Dépôt : **36821**
(22) Date de Dépôt : **12.03.2014**
(30) Données de Priorité : **24.08.2012 DE 102011082835.4**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2012/066528 24.08.2012**
(71) Demandeur(s) : **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, WITTELSBACHRPLATZ 280333 MUNCHEN MUNCHEN (DE)**
(72) Inventeur(s) : **LÜTHEN Volkmar ; WINKLER Gabriel**
(74) Mandataire : **SABA & CO**

(54) Titre : **MATÉRIAU STRATIFIÉ POUR LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION ET RÉCEPTEUR SOLAIRE COMPRENANT UN TEL MATÉRIAU STRATIFIÉ**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UN MATÉRIAU STRATIFIÉ POUR LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION ET UN RÉCEPTEUR SOLAIRE COMPRENANT UN TEL MATÉRIAU STRATIFIÉ. LE MATÉRIAU STRATIFIÉ COMPREND : UN LIANT (13) À BASE DE RÉSINE, CONTENANT AU MOINS L'UNE DES SUBSTANCES SUIVANTES : UN OLIGO- OU POLYSILOXANE, UNE RÉSINE SILICONE, UNE SILICONE, UN SILICATE, UN POLYPHOSPHATE, ET LEQUEL EST DISSOUS DANS UN SOLVANT; UN PIGMENT, CONSTITUÉ DE MICROPARTICULES (14) DE ZINC AYANT UN DIAMÈTRE MOYEN D'AU MOINS 1 µM, CARACTÉRISÉ EN CE QU'UN AUTRE PIGMENT, CONSTITUÉ DE NANOPARTICULES (15) D'OXYDE DE TITANE OU D'OXYDE DE SILICIUM AYANT UN DIAMÈTRE MOYEN D'AU PLUS 100 NM SE TROUVE DANS LE MATÉRIAU STRATIFIÉ PRÉSENT. LA COUCHE (11) PRÉSENTE AVANTAGEUSEMENT EN PLUS DE SON ACTION PROTECTRICE CONTRE LA CORROSION EN RAISON DE L'UTILISATION DE PARTICULES DE ZINC (14) UN EFFET AUTO-GUÉRISSEUR (17)

Abrégé

L'invention concerne un matériau stratifié pour la protection contre la corrosion et un récepteur solaire comprenant un tel matériau stratifié. Le matériau stratifié comprend: un liant (13) à base de résine, contenant au moins une des substances suivantes: un oligo- ou polysiloxane, une résine
5 silicone, une silicone, un silicate, un polyphosphate, et lequel est dissous dans un solvant; un pigment, constitué de microparticules (14) de zinc ayant un diamètre moyen d'au moins 1 μm , caractérisé en ce qu'un autre pigment, constitué de nanoparticules (15) d'oxyde de titane ou d'oxyde de silicium ayant un diamètre moyen d'au plus 100 nm se trouve dans le matériau
10 stratifié présent. La couche (11) présente avantageusement en plus de son action protectrice contre la corrosion en raison de l'utilisation de particules de zinc (14) un effet auto-guérisseur (17).

11

MATÉRIAU STRATIFIÉ POUR LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION ET RÉCÉPTEUR SOLAIRE COMPRENANT UN TEL MATÉRIAU STRATIFIÉ**Description**

5

L'invention concerne un matériau stratifié pour la protection contre la corrosion. Celui-ci comprend un liant constitué d'une résine et lequel est dissous dans un solvant. La résine contient au moins une des substances suivantes: un oligo- ou polysiloxane, une résine silicone, une silicone, un silicate, un phosphate. En outre, le liant comprend un pigment constitué de
10 microparticules de zinc ayant un diamètre moyen d'au moins 1 μm . En outre, l'invention concerne un récepteur solaire pour une centrale d'énergie solaire, comprenant un tube absorbeur en métal et une gaine en verre entourant le tube absorbeur pour former un interstice, dans lequel l'interstice est fermé hermétiquement.

Un matériau stratifié du type décrit ci-dessus est connu, par exemple, dans le document WO
15 2009/129783 A2. Le matériau stratifié qui y est divulgué comprend des particules métalliques qui peuvent être revêtues avec des substances inorganiques. L'enveloppe vise à obtenir des résultats en matière de protection contre la corrosion plus meilleurs qu'avec les matériaux de zinc pur. Cependant, l'enveloppe des particules se traduit également par le fait que l'effet du zinc utilisé est atténué pour la protection contre la corrosion. En revanche, les enveloppements des
20 particules de métal améliorent leur effet à long terme de protection contre la corrosion, car la corrosion rapide des particules de zinc dans le cas de leur exposition dans le matériau (par exemple, en cas de détérioration du matériau) est ralentie. En d'autres termes, une action à long terme améliorée de la protection contre la corrosion en raison de l'utilisation de particules de métal enrobées est payée par le fait que l'effet protecteur immédiat du matériau en bon état est affaibli.
25

Le but de l'invention est de fournir un matériau stratifié pour la protection contre la corrosion comprenant des particules de zinc, ce qui garantit à la fois un effet de protection de la corrosion améliorée et une stabilité améliorée à long terme.

De plus, le but de l'invention consiste à exploiter les domaines d'application avantageux pour un
30 tel matériau stratifié.

Le but est atteint, selon l'invention, par le matériau stratifié mentionné dans l'introduction en ce que l'autre pigment constitué de nanoparticules d'oxyde de titane ou de silicium, ayant un diamètre moyen de 100 nm est présent dans le matériau stratifié. Il est également possible d'utiliser un mélange d'oxyde de titane et d'oxyde de silicium. L'utilisation d'un pigment ayant
35 des particules à l'échelle nanométrique (ci-après dénommées nanoparticules) possèdent un effet avantageux, que d'une part, l'enveloppement des microparticules de zinc utilisées peut être omis. Par conséquent, les microparticules de zinc peuvent avantageusement être efficaces pour la protection contre la corrosion. D'autre part, l'autre pigment/les autres pigments comprenant de nanoparticules d'oxyde de titane et/ou d'oxyde de silicium est utilisé/sont utilisés au lieu de
40 l'enrobage des particules de zinc. Vu que ce pigment comprend des nanoparticules, celles-ci peuvent migrer plus loin dans le matériau stratifié même après que la couche a durcie. Par

conséquent, le mécanisme de protection suivant est formé en utilisant le matériau. Le système de laque, qui durcit de préférence à des températures moins que 100°C, protège des composants métalliques contre la corrosion principalement en ce que les pigments de zinc (microparticules) servent comme protection cathodique contre la corrosion. Cela suppose que le composant
5 métallique est plus noble dans son ensemble. Par exemple, c'est le cas du fer et de l'acier, car le zinc a un potentiel standard de -0,76 V et le fer a un potentiel standard de -0,4 V par rapport à l'hydrogène. La protection cathodique contre la corrosion obtenue par les pigments de zinc peut être facilement utilisée dans des plages de température allant jusqu'à 300°C.

Si le composant, constitué de préférence d'un alliage de fer, est exposé à des intempéries (par
10 exemple l'humidité, les sels, la température), les pigments de zinc sont de préférence soumis à une attaque corrosive et est donc susceptible d'agir comme une anode sacrificielle.

L'utilisation de titane ou de l'oxyde de silicium à l'échelle nanométrique (nanoparticules) stabilise le matériau en cas de dommages. Cette stabilisation est due à un processus d'auto-guérison. Dans le cas de dommages, les pigments de zinc sont exposés et forment ainsi une charge de surface
15 positive. Sans le processus d'auto-guérison qui suit, le zinc se dégrade rapidement en raison de l'attaque corrosive et ne serait alors plus en mesure d'assurer une protection contre la corrosion. Cependant, les nanoparticules d'oxyde de titane et/ou de silicium portent une charge de surface négative et donc migrent vers la zone endommagée. De ce fait, le site endommagé est recouvert et une couche est également formée sur les pigments de zinc apparentes, ceci remplace la matrice
20 du matériau stratifié à ce site. À la suite de cela, la dégradation des pigments de zinc au niveau du site endommagé est ralentie une fois de plus, à la suite de laquelle le matériau peut être considéré comme auto-guérissant en fonction de sa fonction.

Il a été trouvé que l'effet décrit peut être optimisé si les microparticules de zinc ne dépasse pas un
25 diamètre moyen de 100 µm. La production du matériau stratifié est en outre simplifiée avantageusement si les nanoparticules d'oxyde de titane ou de silice ne sont pas inférieures à un diamètre moyen d'au moins 100 nm.

Par ailleurs, selon une autre configuration de l'invention, il est possible d'ajouter un autre pigment constitué de l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou l'oxyde de silicium, avec un
30 diamètre moyen de ces particules d'au moins 1 µm. Ces nouveaux pigments servent de matière de charge et d'améliorer la stabilité thermique de l'enrobage. Ce dernier peut alors supporter aussi des températures plus élevées, étant nécessaire dans tous les cas de prendre en considération le point de fusion du zinc, qui est de 415°C.

L'objet mentionné dans l'introduction est en outre atteint par un récepteur solaire pour une
35 centrale d'énergie solaire, comprenant un tube absorbeur en métal. Ledit tube absorbeur est logé dans une gaine en verre, de telle sorte qu'un interstice se forme entre les deux tubes. L'interstice est fermé hermétiquement. Le but est atteint grâce au fait que la partie accessible de l'extérieur du récepteur solaire est munie d'un matériau (à l'extérieur de la gaine transparente) faite d'un matériau stratifié durci, qui est configuré de la manière déjà décrite ci-dessus. Ainsi, spécifiquement, le matériau stratifié comprend une matrice constituée d'une résine qui contient
40 les substances mentionnées ci-dessus. De plus, des microparticules de zinc sont incorporées dans la matrice en tant que pigment, et des nanoparticules d'oxyde de titane et/ou d'oxyde de silicium sont incorporées dans la matrice en tant que pigment supplémentaire. Etant donné que le

matériau est durci, le solvant est évaporé complètement ou au moins principalement à partir de la résine, à la suite de laquelle le matériau stratifié durci est formé.

5 Selon un mode de réalisation du récepteur solaire, il est en outre prévu que le scellement hermétique de l'interstice est assuré par un cordon de soudure. Selon l'invention, ce cordon de soudure est équipé sur la partie accessible de l'extérieur de celui-ci avec le matériau constitué du matériau stratifié durci. Ceci a pour effet avantageux que la bague d'espacement est protégée de manière fiable contre la corrosion. La partie accessible de l'extérieur de la bague d'espacement est adjacente à la gaine à une extrémité et le tube absorbeur à l'autre extrémité. Ces sites de liaison peuvent de préférence également être enjambés par le matériau stratifié. À la suite de
10 cela, les sites de scellement pour la fermeture hermétique peuvent également être protégés de manière fiable contre la corrosion.

D'autres détails de l'invention seront décrits ci-après sur la base du dessin. Les éléments identiques ou correspondants du dessin sont à chaque fois fournis par les mêmes signes de référence, et sont expliqués de manière répétée uniquement lorsqu'il existe des différences entre
15 les dessins individuels, dans lesquels:

Les figures 1 et 2 montrent des exemples de réalisation du matériau stratifié selon l'invention en une coupe schématique, et

La figure 3 montre un exemple de réalisation du récepteur solaire selon l'invention en coupe longitudinale.

20 Comme le montre la figure 1, un matériau 11 est appliqué à un composant 12. Le matériau a une matrice constituée d'un liant 13, dans lequel les microparticules 14 de zinc sont incorporées. De plus, les nanoparticules 15 d'oxyde de titane et/ou d'oxyde de silicium sont distribuées de manière uniforme dans le liant 13. De plus, des particules 16 d'une charge, par exemple, l'oxyde d'aluminium, peuvent également être prévues dans la matrice.

25 La figure 2 montre une structure de matériau comparable à la figure 1. Cependant, aucune particule d'une charge n'est fournie. La figure 2 montre, cependant, comment les dommages 17 sous la forme d'une fissure modifient la structure du matériau. Il devient évident que des microparticules individuelles 14a de zinc sont exposées à la surface de la fissure 18. Il en résulte une augmentation du taux de corrosion des microparticules 14a exposées, et, donc, une charge positive se forme localement sur la surface de la fissure 18. Vu que les nanoparticules 15 d'oxyde peuvent migrer dans la matrice du matériau formée par le liant 13 en raison de leur petite taille, ils migrent à l'intérieur d'une zone de diffusion 25 (lignes en trait mixte ombragées), en raison de leur charge de surface négative, à la surface de la fissure 18, où elles conduisent à une concentration. En particulier, les microparticules 14 de zinc exposées seront couvertes, et par
30 conséquent l'activité de celles-ci est à nouveau réduite et éliminée à un niveau qui est comparable à celle des microparticules 14 de zinc qui sont complètement incorporées dans le liant 13. Par conséquent, en ce qui concerne les propriétés de protection contre la corrosion du matériau 11, il est possible de se référer à l'auto-guérison. Bien que les dommages 17 sont toujours présents, la corrosion dans cette zone du matériau n'est pas accélérée, et par conséquent le composant 12
35 reste protégé contre une attaque corrosive, à ce stade aussi.
40

La figure 3 montre un récepteur solaire 19, qui est constitué d'un tube absorbeur 20, une gaine 21 et une bague d'espacement 22. La bague d'espacement 22 conduit à un montage central du tube absorbeur 20 dans la gaine 21, à la suite duquel un interstice 23 se forme. Cet interstice 23 est considéré comme une isolation.

5 Afin que les différents coefficients de dilatation de la gaine 21 et du tube absorbeur 20 peuvent être compensés, la bague d'espacement 22 est montée de manière déplaçable sur le tube absorbeur 20 via une fente 30 (par exemple un ajustement avec jeu) (représenté sur la forme exagérée). Afin d'obtenir la fermeture hermétique de l'espace intérieur 23, des soufflets 31 en tôle sont fournis afin de compenser les mouvements axiaux de la bague d'espacement 22 sur le tube absorbeur 20. Ces soufflets sont pris en charge par l'intermédiaire d'une bague de base 32 sur le tube absorbeur 20, lorsque celui-ci est fixé par une liaison soudée 33. La connexion entre le soufflet 31 et la bague de base 32 peut être une connexion pressée 34. La liaison entre la bague d'espacement 22 et le soufflet 31 est réalisée par l'intermédiaire d'une bague intermédiaire 35, qui est également reliée au soufflet 31 par l'intermédiaire d'une liaison pressée. La bague de connexion 35 et aussi la bague d'espacement 22 sont reliées par une liaison soudée 36 à leur articulation. Ceci permet d'obtenir le scellement hermétique entre la bague d'espacement 22 et la bague intermédiaire 35.

Afin de protéger la zone de la fermeture hermétique de l'interstice 23 par les cordons de soudure 33, 36, un matériau 24 est appliqué à ces régions, ledit matériau ayant la forme par exemple comme représentée sur la figure 1 d'une façon non représentée en plus de détail. Cela entraîne une protection contre la corrosion des parties accessibles de l'extérieur des cordons de soudure 33, 36. Les parties adjacentes peuvent également être enrobées (non représenté).

Des solutions méthyliques de résine de silicone ou des solutions de résine de silicone phényle méthyle peuvent être utilisées, par exemple, en tant que liant. Les noms commerciaux de ces substances sont, par exemple, Silres® REN50, REN60 ou REN80 de Wacker. Une autre possibilité consiste à utiliser la silice hydrophobe. Elle peut être achetée, par exemple, sous le nom commercial HDK H13L ou HDK H15 de Wacker. Ces substances sont dissoutes dans du butanol, du xylène ou un mélange de ces solvants. Lorsque ces solvants sont utilisés, la température ambiante est déjà suffisante pour le séchage. Si la silice est ajoutée au matériau stratifié à une concentration de 1 à 3% en poids, elle affiche son action à la fois comme un agent de thixotropie et en tant que dispersant pour les additifs solides.

En outre, elle donne à la surface de la couche à réaliser des propriétés hydrophobes. Ledit matériau stratifié peut être traité, par exemple, en tant que laque. Les particules utilisées sont traitées afin de former un système de laque qui contient lesdits solvants et liants, et qui est traité comme une dispersion de particules. Si on fait usage d'une résine de polysiloxane de méthyle spéciale (par exemple Silres® MSF 100 de Wacker), la laque peut guérir, en utilisant des catalyseurs à la température ambiante et avec une humidité relative de 50%, dans une mesure plus d'une demi-heure qu'il devient ferme à toucher. Des composés acides, basiques, d'étain, de zinc, de titane et de zirconium peuvent être utilisés comme catalyseur. Etant donné que les microparticules sont constituées de zinc de toute façon, la présence d'un catalyseur est assurée dans le système de laque.

Le système de laque peut être appliqué par pulvérisation, immersion ou peinture. La pulvérisation à l'aide d'un pistolet à air comprimé est avantageux pour la réalisation de matériaux

contre la corrosion sur l'application de récepteurs solaires. Cela peut avantageusement être effectué sur le site de construction. À la suite de cela, il est également possible de réaliser facilement des réparations sur les centrales qui ont déjà été installées. D'autre part, il est également possible pour un pistolet à air comprimé d'être facilement intégré dans le déroulement

5 de la procédure pour l'installation initiale du récepteur solaire. Dans ce cas, l'utilisation peut être faite, par exemple, par des armes automatiques à commande pneumatique.

REVENDICATIONS

1. Un matériau stratifié pour la protection contre la corrosion,
- Comprenant un liant (13) constitué d'une résine contenant au moins une des substances suivantes: un oligo- ou polysiloxane, une résine silicone, une silicone,
- 5
- Comprenant un pigment, consistant en microparticules (14) de zinc ayant un diamètre moyen d'au moins 1 μm ,

caractérisé en ce que l'autre pigment constitué de nanoparticules (15) d'oxyde de titane ou d'oxyde de silicium est présent avec un diamètre moyen ne dépassant pas 100 nm dans le

10

matériau stratifié.

2. Le matériau stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que les microparticules (14) de zinc ont un diamètre moyen ne dépassant pas 100 μm .

3. Le matériau stratifié selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules (15) d'oxyde de titane ou d'oxyde de silicium ont un diamètre moyen d'au moins 10 nm.
- 15

4. Le matériau stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un autre pigment constitué de l'oxyde de l'aluminium, l'oxyde de zirconium ou l'oxyde de silicium ayant un diamètre moyen de ces particules (16) d'au moins 1 μm en tant que charge.
- 20

5. Un récepteur solaire pour une centrale d'énergie solaire, comprenant
- Un tube absorbeur (20) en métal,
- 25
- Une gaine (21) en verre, qui entoure le tube absorbeur (20) pour former un interstice (23),

dans lequel l'interstice (23) est fermé hermétiquement,

caractérisé en ce que la partie accessible de l'extérieur du récepteur solaire à l'extérieur de la gaine est équipée au moins partiellement d'un matériau (24) fait d'un matériau stratifié durci selon l'une quelconque des revendications précédentes.

30

6. Le récepteur solaire selon la revendication 5, caractérisé en ce que la fermeture hermétique de l'interstice (23) par un cordon de soudure (22) est assurée, dans lequel le cordon de soudure est équipé sur la partie accessible de l'extérieur de celui-ci avec le matériau (24) fait d'un matériau stratifié durci selon l'une quelconque des revendications précédentes.

FIG 1

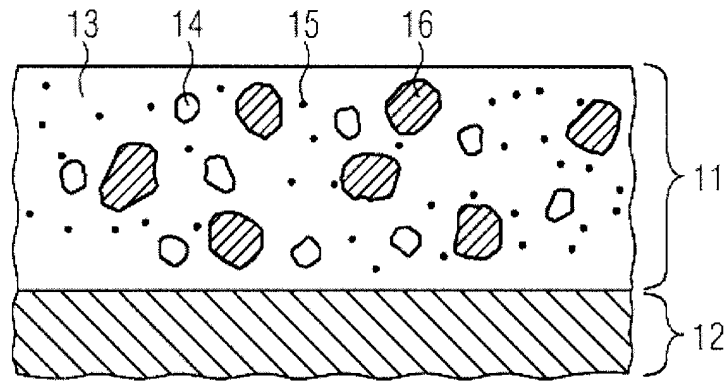


FIG 2

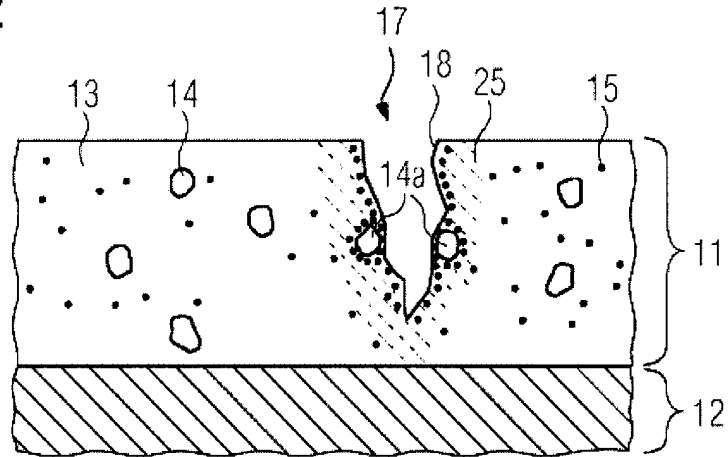


FIG 3

