

JOINT CERAMIQUE/METAL ET SON PROCEDE D'ELABORATION

5 L'invention se rapporte au domaine des jonctions céramique-métal et plus précisément à la jonction entre une céramique et un métal ou un alliage métallique, assurant l'étanchéité au gaz pendant la plus longue durée possible, sous atmosphère oxydante d'un côté et réductrice de l'autre, ou sous atmosphère neutre d'un côté et vide de l'autre, avec une différence de pressions entre les deux atmosphères comprise entre 0 et 30 bars. Les
10 atmosphères sont susceptibles de contenir de la vapeur d'eau et l'ensemble doit travailler dans une gamme de température comprise entre 20°C et 1000°C. Ces contraintes imposent la mise en œuvre de matériaux inertes chimiquement les uns par rapport aux autres et possédant des propriétés physiques adaptées.

Les applications visées sont les réacteurs à base de membrane céramique pour la
15 production ou la séparation de gaz, en particulier le CMR (réacteur catalytique membranaire) pour la production de gaz de synthèse.

Deux principales approches ont déjà été étudiées.

La première approche consiste à mettre en compression un matériau déformable qui vient se plaquer sur le métal d'un côté et sur la céramique de l'autre. Le joint subit des
20 efforts de compression qui lui permettent d'assurer un bon contact au niveau des interfaces et l'étanchéité (documents US6547286 et EP1067320). Un point important est de limiter les contraintes appliquées sur le tube céramique pour éviter son endommagement. Dans la plupart des cas, une phase fluide est nécessaire pour parfaire l'étanchéité aux gaz, de la jonction, en particulier si les états de surface des pièces sont très irréguliers. Une jonction
25 céramique/métal constituée d'un empilement de mica et de verre a été développée : Chou Y-S., Stevenson J.W. Thermal cycling and degradation mechanisms of compressive mica-based seals for solid oxide fuel cells. 2002, J. of Power Sources, vol 112, p376-383. Cependant, la différence de coefficients de dilatation thermique est importante entre le mica (6,9.10-6/°C) et les alliages choisis (inconel 600 = 19.10-6/°C, SS430 = 12,5.10-
30 6/°C), ce qui conduit à une augmentation rapide des fuites lors de cycles thermiques plus ou moins rapides entre 100°C et 800°C, malgré la bonne étanchéité apporté par le verre. En l'absence de verre, une compression importante du matériau déformable est nécessaire à l'obtention d'une bonne étanchéité.

Une autre solution est d'enrouler une fibre autour du tube céramique et d'assurer une compression entre la fibre et le support métallique. Une phase fluide peut également être ajoutée pour parfaire l'étanchéité au gaz de la jonction. Ce type de liaison nécessite d'avoir une adaptation parfaite des coefficients de dilatation thermique du support et du tube car le contact est intime entre les deux pièces et les déformations du métal très faibles avec les designs proposés. Des cycles thermiques répétés ou des chocs thermiques (variation rapide de température) ou chimiques (variation rapide de la teneur en oxygène de l'atmosphère) pourraient conduire à la fissuration du tube. De plus, ce design nécessite de réaliser des tubes dont l'extrémité ouverte est conique, ce qui impose de les élaborer par pressage. D'autres designs de support métallique, utilisables avec des tubes droits ont été développés mais ils imposent des contraintes radiales sur la céramique pour assurer l'étanchéité et là encore, les coefficients de dilatation thermiques des éléments de la jonction doivent être parfaitement adaptés (US6454274, US6139810).

Dans le cas des membranes céramiques, il faut également considérer l'expansion dite chimique liée à la modification de concentration en lacunes d'oxygène dans la céramique en fonction de l'atmosphère. Ces changements dimensionnels sont les plus critiques pour l'opération des réacteurs à membranes céramiques

Dès lors, un problème qui se pose est de fournir un meilleur ensemble de joint céramique/métal pour des membranes tubulaires céramiques.

Une solution de la présente invention est un ensemble de joint d'étanchéité qui comprend :

(a) un tube céramique 1

(b) une première bague 2 en alliage réfractaire comprenant :

- une ouverture cylindrique 21 permettant de recevoir le tube céramique ;

- un premier épaulement 22 situé à l'extrémité inférieure de la bague, orienté vers l'intérieur de l'ouverture cylindrique et permettant de supporter ledit tube céramique

- un deuxième épaulement 23 formant un espace annulaire, à l'extrémité supérieure de la bague, entre le tube céramique et la première bague en alliage réfractaire ;

(c) une deuxième bague 3 en un matériau de scellement déformable par traitement thermique située dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement de la bague en alliage réfractaire ; et

(d) une troisième bague 4 en alliage métallique posée sur le bord supérieur de la première bague 2.

Une représentation de l'ensemble de joint d'étanchéité selon l'invention est représenté figure 1.

L'ensemble de joint d'étanchéité selon l'invention permet :

- de diminuer le taux de rebut en assurant, l'homogénéité de la répartition du matériau de scellement sur la circonférence de la membrane, ce qui évite les risques de fuites dans les zones pauvres en matériau de scellement.
- de limiter les contraintes mécaniques développées sur la membrane lors de l'élaboration du scellement et lors de l'utilisation de la membrane.
- d'améliorer les performances du scellement en formant une barrière entre le matériau de scellement et l'atmosphère environnante pour éviter son exposition directe aux gaz corrosifs.

Selon le cas, l'ensemble selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- ledit ensemble présente un premier jeu entre le tube céramique et la partie inférieure au deuxième épaulement 23 de la première bague 2, inférieure à 0,2 mm
- ledit ensemble présente un deuxième jeu entre le tube céramique 1 et la deuxième bague 3 inférieure à 0,1 mm
- le matériau de scellement de la deuxième bague 3 est choisi parmi les verres et les vitrocéramiques.
- les alliages de la première bague 2 et de la troisième bague 4 sont choisis parmi les alliages ayant une température d'utilisation supérieure à 500°C et un coefficient d'expansion thermique de la température ambiante à 800°C supérieur à $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, comme par exemple les alliages Haynes ® 230, HR 120, 690, 601, 800 HT,...De préférence, la première bague 2 et la troisième bague 4 sont fabriqués dans le même alliage.
- la deuxième bague 3 comprend un épaulement 31 permettant de supporter la troisième bague (4).
- ledit ensemble présente un deuxième jeu entre le tube céramique 1 et la deuxième bague 3 inférieure à 0,2 mm.
- une partie 42 de la troisième bague 4 est située dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement 23 de la première bague 2 en alliage réfractaire.

La première bague en alliage réfractaire permet d'assurer l'étanchéité, d'un côté avec la membrane céramique et de l'autre avec le réacteur. Elle est constituée de deux zones, la première est une liaison céramique métal qui fait l'objet de cette invention et la

seconde est une liaison métal-métal qui assure l'étanchéité avec le réacteur par une technique connue de type joint de compression ou contact plan/plan.

Au niveau de la jonction céramique/métal, c'est-à-dire au niveau de la jonction avec le tube céramique, cette bague a deux fonctions (Figure 2) :

- 5 - le guidage et le support du tube céramique pour le maintenir le plus vertical possible, on parlera de zone de guidage 24 ; et
- la formation d'une interface étanche et stable entre l'alliage réfractaire qui la constitue et le matériau de scellement, on parlera de zone de scellement 25.

10 Le plan présenté à la figure 2 montre les deux épaulements, le premier sur lequel la membrane céramique vient se poser, le second servant de support au matériau de scellement. Le diamètre et la hauteur de cette bague sont ajustés aux dimensions de la membrane. Afin de limiter les coûts, on peut choisir de laisser les côtes de la première bague fixes malgré les légères variations dimensionnelles des membranes céramiques.

15 La deuxième bague en un matériau de scellement se déforme lors d'un traitement thermique à haute température pour la forcer à occuper l'ensemble du volume entre la membrane et la bague de liaison vers le réacteur. Par traitement thermique, on entend par exemple l'application d'une température de l'ordre de :

- 1150°C pour un matériau de scellement en vitro-céramique de type Macor®,
- 850°C pour un matériau de scellement en verre de type sodo calcique, ou
- 20 - 1100°C pour un matériau de scellement en verre chargé à 20%poids de particules de céramiques (Al_2O_3 , ZrO_2 , Perovskite,...)

La deuxième bague 3 utilisée dans le cadre de la présente invention peut présentée ou non un épaulement 31 destiné à supporter la troisième bague.

25 La figure 3 représente la deuxième bague avec l'épaulement 31 et la figure 4 représente la deuxième bague sans l'épaulement.

Dans le cas où la deuxième bague 3 présente un épaulement 31, celle-ci assure trois fonctions :

- le guidage et le centrage du tube céramique par rapport à la première bague avec le réacteur. Pour cela le jeu entre le diamètre externe du tube céramique et le diamètre interne
- 30 de cette bague doit être inférieur à 0.2mm. Cela permet de maintenir le tube céramique vertical et d'assurer une bonne répartition du matériau de scellement sur la circonférence de la membrane. Le jeu avec la première bague vers le réacteur est inférieur à 0.1mm. La jonction entre la première bague et le réacteur peut être réalisée soit par soudure, soudage diffusion, brasure, joint métallique,....

- le centrage de la troisième bague qui permet également d'assurer une répartition homogène du matériau de scellement sur la circonférence de la membrane et augmente fortement la fiabilité et la reproductibilité du scellement.

- 5 - l'établissement d'interfaces étanches avec le tube céramique et la première bague avec le réacteur. Pour cela, les jeux entre ces pièces sont minimisés au maximum pour assurer un contact rapide et intime au niveau des interfaces lors de la déformation du matériau de scellement à haute température.

10 Le volume de la deuxième bague 3 est également un paramètre important. Il doit être ajusté en fonction du volume disponible lorsque tous les éléments ont atteint leur position finale (le matériau de scellement se déforme et la deuxième bague suit cette déformation). Cela permet d'éviter un débordement du matériau de scellement lorsqu'il est fluide. Le volume est ajusté en jouant sur la hauteur de la pièce.

On préférera sous estimer légèrement le volume de la deuxième bague pour éviter les risques cités ci-dessus tout en gardant à l'esprit que l'obtention de l'étanchéité nécessite
15 suffisamment de matériau de scellement.

Lorsque la deuxième bague ne présente pas d'épaule (figure 4), celle-ci n'assure plus que deux fonctions :

- le guidage et le centrage du tube céramique par rapport à la première bague avec le réacteur. Pour cela le jeu entre le diamètre externe du tube céramique et le diamètre interne
20 de cette deuxième bague doit être inférieur à 0.1mm. Cela permet de maintenir le tube céramique vertical et d'assurer une bonne répartition du matériau de scellement sur la circonférence du tube céramique ; et
- l'établissement d'interfaces étanches avec le tube céramique et la première bague avec le réacteur. Pour cela, les jeux entre ces pièces sont minimisés au maximum pour assurer un
25 contact rapide et intime au niveau des interfaces lors de la déformation du matériau de scellement à haute température.

La troisième bague est capitale pour l'obtention d'un scellement étanche, pour la reproductibilité et pour limiter les contraintes au niveau du tube céramique.

La troisième bague assure en effet quatre fonctions :

- 30 - assurer un étalement homogène du matériau de scellement sur la circonférence du tube céramique ;
- éviter le collage de la charge éventuelle placée sur le matériau de scellement lors de l'élaboration de la jonction pour que la déformation soit homogène ;

- limiter la charge appliquée sur la membrane une fois le scellement réalisé puisque cette bague vient se poser sur la première bague vers le réacteur ; et
- protéger le matériau de scellement vis-à-vis de l'atmosphère environnante (résistance à la corrosion).

5 La troisième bague peut être choisie suivant une des deux formes suivantes.

La première forme est illustrée à la figure 5 et associée à la deuxième bague en matériau de scellement de la figure 3, autrement dit la deuxième bague 3 qui présente un épaulement 31. Le principe consiste à faire pénétrer la troisième bague dans le matériau de scellement pour le forcer à s'écouler vers les interfaces. La figure 5 montre la partie 42 qui pénètre
10 dans le matériau de scellement. La hauteur de pénétration de la troisième bague dans le matériau de scellement doit être suffisante pour assurer un étalement homogène de ce dernier sans atteindre la hauteur complète de la zone de scellement. Elle conditionnera également le volume à combler pour le matériau de scellement, donc la hauteur de la deuxième bague de matériau de scellement.

15 La seconde forme est illustrée à la figure 6 et associée à la deuxième bague en matériau de scellement de la figure 4. Dans ce cas le volume à combler par le matériau de scellement est indépendant de la forme de la seconde bague, donc les dimensions de la deuxième bague en matériau de scellement sont indépendantes de celles de la troisième bague. Le guidage et le centrage de la troisième bague sont assurés par l'extérieur de la bague de
20 liaison avec le réacteur, la deuxième bague en matériau de scellement a une forme plus simple que dans le système précédent.

Dans les deux cas, un épaulement 41 est réalisé pour former une barrière vis-à-vis de l'atmosphère environnante.

La présente invention a également pour objet un procédé d'élaboration de
25 l'ensemble de joint d'étanchéité selon l'invention, comprenant les étapes successives suivantes :

- a) on introduit le tube céramique 1 dans l'ouverture cylindrique 21 de la première bague 2 en alliage réfractaire ;
- b) on introduit le matériau de scellement dans l'espace annulaire formé par le deuxième
30 épaulement 23 de la première bague 2 en alliage réfractaire ;
- c) on dépose la troisième bague 4 sur le bord supérieur de la deuxième bague 3; et
- d) on applique un traitement thermique à l'ensemble des trois bagues 2, 3, et 4 et au tube céramique 1, à une température permettant au matériau de scellement de se déformer ;
- e) on récupère un ensemble de joint d'étanchéité selon l'invention.

Lorsque le traitement thermique est appliqué, le matériau de scellement se déforme pour le forcer à occuper l'ensemble de l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement 23 de la première bague 2 en alliage réfractaire et permettre à la troisième bague de venir se poser sur le bord supérieur de la première bague 2.

5 Dans le cas, où :

- la troisième bague 4 comprend un épaulement 41 permettant à la troisième bague 4 de se poser sur la première bague 2, et

- la deuxième bague présente un épaulement 23 et une partie de la troisième bague est située dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement 23 de la bague en alliage réfractaire,

10 le procédé d'élaboration de l'ensemble de joint d'étanchéité comprend les étapes successives suivantes :

- a) on introduit le tube céramique 1 dans l'ouverture cylindrique 21 de la première bague 2 en alliage réfractaire ;

- 15 b) on introduit le matériau de scellement dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement 23 de la première bague 2 en alliage réfractaire;

- c) on met en place la troisième bague 4 en introduisant une partie 42 dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement 23 de la première bague 2 de manière à étaler le matériau de scellement dans l'espace annulaire et en posant l'épaulement de la troisième

- 20 bague 4 sur le bord de la deuxième bague 3; et

- d) on applique un traitement thermique à l'ensemble des trois bagues 2, 3, et 4 et au tube céramique 1, à une température permettant au matériau de scellement de se déformer ;

- e) on récupère un ensemble de joint d'étanchéité selon l'invention.

25 Dans ce cas également, lorsque le traitement thermique est appliqué, le matériau de scellement se déforme pour le forcer à occuper l'ensemble de l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement 23 de la première bague 2 en alliage réfractaire et permettre à la troisième bague de venir se poser sur le bord supérieur de la première bague 2.

Selon le cas, le procédé selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous :

- 30 - avant ou pendant l'étape d) de traitement thermique, on applique une charge 71 sur la troisième bague 4;

- le traitement thermique est réalisé sous air ;

- le traitement thermique est réalisé au moyen d'un four.

Avant l'étape a) d'introduction du tube céramique, on peut ajouter une étape de préoxydation des bagues en alliage métallique. Il s'agit d'un traitement sous air à 950°C pendant 2h pour former une couche vitreuse en surface afin d'améliorer l'accrochage entre le matériau de scellement et la surface de l'alliage métallique.

5 La première bague 2 pourrait également être sablée avant l'étape a). Par « sablée », on entend une augmentation de la rugosité de la surface dans la zone qui est en contact avec le matériau de scellement, autrement dit au niveau de l'espace annulaire. Ceci afin d'améliorer l'adhésion du matériau de scellement sur la surface de l'alliage par accrochage mécanique du matériau de scellement dans la rugosité créée.

10 Notons que le traitement thermique pourrait être appliqué uniquement dans la zone du matériau de scellement.

L'application d'une charge sur la troisième bague permet d'assurer une déformation homogène sur la circonférence de la membrane. Cette charge peut être appliquée de plusieurs manières :

15 - la plus simple consiste à poser une pièce massive sur la troisième bague 4 (figure 7). Malgré sa simplicité, cette technique permet de ne pas appliquer de contrainte directement sur le tube céramique 1, ce qui pourrait l'endommager. En effet la charge repose initialement uniquement sur la troisième bague 4 et la deuxième bague en un matériau de scellement 3 (partie gauche de la figure 7). Lors du traitement thermique la déformation du
20 matériau de scellement conduit la troisième bague à se poser sur l'épaule de la première bague 2 avec le réacteur (partie droite de la figure 7). Au refroidissement, la charge est donc appliquée sur la première bague 2 vers le réacteur via la troisième bague 4. A aucun moment du procédé, la charge n'est appliquée de manière directe ou indirecte sur le tube céramique 1. Ceci permet d'éviter tout endommagement du tube céramique lors de
25 l'étape de scellement.

- une autre solution serait de disposer d'une presse dans le four pour appliquer la charge au moment souhaité lors du scellement. Cette approche techniquement possible met en œuvre des moyens plus onéreux que la première solution.

30 Le traitement thermique utilisé pour obtenir la déformation du matériau de scellement doit être ajusté en fonction de ce dernier. Pour ce type d'application, les meilleurs candidats pour le matériau de scellement sont les verres et les vitrocéramiques. Il convient donc de connaître leur propriété d'étalement (viscosité en fonction de la température) pour ajuster la température maximale du traitement, la durée de palier nécessaire à cette

température et les vitesses de refroidissement et paliers nécessaires au refroidissement pour limiter les contraintes lors de cette étape.

- 5 L'ensemble de joint d'étanchéité selon l'invention sera utilisée de préférence au sein d'un réacteur à base de membrane céramique pour la production ou la séparation de gaz, de préférence pour la production de gaz de synthèse ou pour la production d'électricité par l'oxycombustion de charbon.

Revendications

1. Ensemble de joint d'étanchéité qui comprend :
 - 5 (a) un tube céramique (1)
 - (b) une première bague (2) en alliage réfractaire comprenant :
 - une ouverture cylindrique (21) permettant de recevoir le tube céramique ;
 - un premier épaulement (22) situé à l'extrémité inférieure de la bague, orienté vers l'intérieur de l'ouverture cylindrique et permettant de supporter ledit tube
 - 10 céramique
 - un deuxième épaulement (23) formant un espace annulaire, à l'extrémité supérieure de la bague, entre le tube céramique et la première bague en alliage réfractaire ;
 - (c) une deuxième bague (3) en un matériau de scellement déformable par traitement thermique située dans l'espace annulaire formé par le deuxième
 - 15 épaulement de la bague en alliage réfractaire ; et
 - (d) une troisième bague (4) en alliage métallique posée sur le bord supérieur de la première bague (2).
2. Ensemble selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit ensemble présente un
- 20 premier jeu entre le tube céramique et la partie inférieure au deuxième épaulement (23) de la première bague (2), inférieure à 0,2 mm
3. Ensemble selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit ensemble présente un deuxième jeu entre le tube céramique(1) et la deuxième bague (3)
- 25 inférieure à 0,1 mm
4. Ensemble selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau de scellement de la deuxième bague (3) est choisi parmi les verres et les vitrocéramiques.
- 30 5. Ensemble selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les alliages de la première bague (2) et de la troisième bague (4) sont choisis parmi les alliages ayant une température d'utilisation supérieure à 500°C et un coefficient d'expansion thermique de la température ambiante à 800°C supérieur à $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

6. Ensemble selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la deuxième bague (3) comprend un épaulement (31) permettant de supporter la troisième bague (4).

5 7. Ensemble selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit ensemble présente un deuxième jeu entre le tube céramique (1) et la deuxième bague (3) inférieure à 0,2 mm.

8. Ensemble selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la troisième bague (4) comprend un épaulement (41) permettant à la troisième bague (4) de se poser sur
10 la première bague (2).

9. Ensemble selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'une partie (42) de la troisième bague (4) est située dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement (23) de la première bague (2) en alliage réfractaire.

15

10. Procédé d'élaboration de l'ensemble de joint d'étanchéité selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant les étapes successives suivantes :

a) on introduit le tube céramique (1) dans l'ouverture cylindrique (21) de la première bague (2) en alliage réfractaire ;

20 b) on introduit le matériau de scellement dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement (23) de la première bague (2) en alliage réfractaire ;

c) on dépose la troisième bague (4) sur le bord supérieur de la deuxième bague (3); et

d) on applique un traitement thermique à l'ensemble des trois bagues (2), (3),
25 et (4) et au tube céramique (1), à une température permettant au matériau de scellement de se déformer ;

e) on récupère un ensemble de joint d'étanchéité selon l'une des revendications 1 à 5.

30 11. Procédé d'élaboration de l'ensemble de joint d'étanchéité selon la revendication 9, comprenant les étapes successives suivantes :

a) on introduit le tube céramique (1) dans l'ouverture cylindrique (21) de la première bague (2) en alliage réfractaire ;

b) on introduit le matériau de scellement dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement (23) de la première bague (2) en alliage réfractaire;

c) on met en place la troisième bague (4) en introduisant une partie (42) dans l'espace annulaire formé par le deuxième épaulement (23) de la première bague (2) de manière à étaler le matériau de scellement dans l'espace annulaire et en posant l'épaulement de la troisième bague (4) sur le bord de la deuxième bague (3); et

d) on applique un traitement thermique à l'ensemble des trois bagues (2), (3), et (4) et au tube céramique (1), à une température permettant au matériau de scellement de se déformer ;

e) on récupère un ensemble de joint d'étanchéité selon la revendication 9.

12. Procédé d'élaboration selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce qu'avant ou pendant l'étape d) de traitement thermique, on applique une charge (71) sur la troisième bague (4).

13. Procédé d'élaboration selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé sous air.

14. Procédé d'élaboration selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé au moyen d'un four.

15. Utilisation d'un ensemble selon l'une des revendications 1 à 9 au sein d'un réacteur à base de membrane céramique pour la production ou la séparation de gaz, de préférence pour la production de gaz de synthèse.

16. Utilisation d'un ensemble selon l'une des revendications 1 à 9 au sein d'un réacteur à base de membrane céramique pour la production d'électricité par l'oxycombustion de charbon.