

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 492 046

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 18932**

(54) Isolation thermique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). F 16 L 59/02; B 65 D 81/38; C 04 B 43/00;
H 01 M 10/39.

(22) Date de dépôt..... 8 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 9 octobre 1980, n° P 30 38 142.1.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 16-4-1982.

(71) Déposant : Société dite : BROWN, BOVERI & CIE AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en RFA.

(72) Invention de : Harald Reiss.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne une isolation thermique avec au moins une cavité fermée, contenant un matériau isolant.

De telles isolations thermiques sont utilisées pour éviter des pertes thermiques, en particulier dans la production d'énergie. Elles 5 sont essentiellement destinées à des dispositifs tels que des batteries à base d'un couple métal alcalin-chalcogène, qui sont le plus souvent entourées par une isolation thermique afin d'interdire un refroidissement des éléments d'accumulateur, notamment pendant les périodes d'arrêt.

10 Une isolation thermique est connue pour de telles batteries. Elle est essentiellement constituée par une cavité sous vide, dans laquelle sont disposées des feuilles métalliques. Ces dernières sont réalisées notamment en aluminium ou acier fin et disposées avec un écartement prédéterminé. La cavité est limitée par des parois métalliques. Afin d'éviter un affaissement de ces parois de délimitation 15 (du fait du vide produit), la cavité est équipée de supports supplémentaires. On utilise des barreaux disposés dans la cavité, entre chaque paire de parois parallèles. Des raidisseurs sont naturellement concevables aussi sur les parois extérieures. De tels supports ne sont 20 pas nécessaires dans le cas d'une cavité à parois de délimitation cylindriques. Les éléments de support précités, et notamment les barreaux, produisent un flux thermique supplémentaire entre la face intérieure de l'isolation et l'extérieur. La faible conductibilité thermique de l'isolation, résultant de l'emploi de feuilles métalliques, 25 est ainsi perdue pour l'essentiel.

L'invention a pour objet une isolation thermique du type précédent, présentant une conductibilité thermique inférieure à celle des isolations connues, et dont les dimensions et le volume sont très faibles. L'isolation thermique doit en outre être réalisée de façon à 30 supprimer la nécessité d'éléments de support dans la cavité et de raidisseurs additionnels sur les parois extérieures.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la cavité contient un gaz résiduel sous une pression maximale de 100 à 1 000 Pa et est remplie totalement par au moins un matériau isolant pulvérulent, 35 à grain fin et porosité élevée.

La cavité constituant l'isolation thermique est totalement remplie par le mélange d'au moins deux opacifiants pulvérulents, optiques en infrarouge. On utilise en particulier un premier opacifiant présentant une taille maximale des particules primaires de 0,01 à 0,03 µm et un indice de réfraction élevé en infrarouge. Le mélange pulvérulent qui remplit la cavité contient en outre un second opacifiant optique en infrarouge, présentant un diamètre maximal des particules primaires de 0,2 à 0,5 µm. Le second opacifiant présente avantageusement une structure cristalline aciculaire. Les axes longitudinaux des cristaux aciculaires sont en particulier disposés perpendiculairement à la variation des gradients de température. Le second opacifiant est avantageusement un matériau ferromagnétique. De l'oxyde de titane est avantageusement utilisé comme premier opacifiant, et de la magnétite (Fe_3O_4) comme second opacifiant. Les deux opacifiants optiques, mélangés dans une proportion comprise entre 1/2 et 10/1 parties pondérales d'oxyde de titane et de magnétite, constituent le matériau isolant qui remplit la cavité. Le mélange des deux opacifiants qui remplit la cavité présente en particulier une porosité élevée. Une faible porosité du mélange correspond à une masse volumique élevée et par suite à une conductibilité élevée des corps solides du mélange, tandis que le mélange pulvérulent redevient transparent en infrarouge dans le cas d'une porosité trop élevée. Les deux opacifiants peuvent par exemple remplir la cavité avec une proportion de mélange de 1/1 et une masse volumique $\rho \leq 0,48 \text{ g/cm}^3$. Une proportion de mélange de deux parties pondérales d'oxyde de titane et d'une partie pondérale d'oxyde de fer, avec une masse volumique $\rho \leq 0,36 \text{ g/cm}^3$, est également possible. Les deux opacifiants pulvérulents peuvent être mélangés au moment du remplissage ou auparavant. Pour une pression maximale du gaz résiduel de 100 à 1 000 Pa dans la cavité, l'emploi d'une des proportions de mélange précitées donne, à une température de 300 °C par exemple, une conductibilité thermique $\lambda \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ W/(m.K)}$.

Le remplissage de la cavité par le mélange des deux opacifiants assure un support suffisant des parois métalliques de délimitation de la cavité. Le mélange pulvérulent des deux opacifiants doit dans tous les cas présenter pour le remplissage de la cavité une porosité

telle que les parois métalliques de délimitation ne fléchissent pas vers l'intérieur, même pour une très faible pression du gaz résiduel $p = 10 \text{ Pa}$. Lorsque les conditions locales l'imposent, le mélange pulvérulent des deux opacifiants peut être introduit avec une porosité 5 plus faible dans la cavité, au moins par zones, afin d'améliorer le support des parois de délimitation. Il en résulte toutefois une faible augmentation de la conductibilité des corps solides dans ces zones. L'isolation thermique ne s'en trouve néanmoins pas réduite dans l'ensemble. Selon une autre caractéristique de l'invention, il est également possible d'augmenter la résistance à la compression de l'isolation 10 en ajoutant au mélange des deux opacifiants une addition d'environ 50 à 80 % en poids de silices très dispersées, sous forme d'aérogels de silicium par exemple, et, pour augmenter la résistance à la flexion, une addition de 5 à 10 % en poids de microfibres. Cette addition 15 n'augmente pas la conductibilité des corps solides. Les fibres ajoutées au mélange des deux opacifiants sont en particulier des fibres de verre ou de céramique. Les fibres doivent, comme les aiguilles cristallines de la magnétite, être disposées perpendiculairement à la variation des gradients de température à l'intérieur de la cavité. Les 20 fibres employées doivent présenter un diamètre $\leq 15 \mu\text{m}$ et une longueur ne dépassant pas 5 à 10 mm.

L'isolation thermique est avantageusement utilisable non seulement pour des dispositifs présentant une température comprise entre 300 et 600 °C, mais aussi à haute température. L'isolation thermique 25 est utilisable en particulier sur des réseaux de conduite par exemple servant au transport de fluides. Cette isolation thermique est en particulier dimensionnée pour des températures de 800 °C et plus. Elle est en particulier destinée à l'isolation thermique de réseaux de conduite s'étendant sur plusieurs kilomètres.

30 La cavité constituant l'isolation est selon l'invention remplie par le mélange de deux opacifiants, qui présentent un indice de réfraction élevé en infrarouge et conviennent donc particulièrement bien pour l'absorption du rayonnement. L'addition de magnétite à l'oxyde de titane renforce l'absorption du rayonnement. La variation 35 en T^3 de la conductibilité du rayonnement peut ainsi être encore mieux

réduite qu'avec de l'oxyde de titane pur. Comme précédemment indiqué, la magnétite est utilisée comme second opacifiant, car elle présente en partie une structure cristalline aciculaire. Selon une autre caractéristique de l'invention, ces cristaux aciculaires sont, lors du remplissage de la cavité par le mélange pulvérulent, orientés à l'aide d'un champ magnétique extérieur, de façon que leurs axes longitudinaux soient perpendiculaires à la direction des gradients de température. L'orientation des aiguilles cristallines de la magnétite est ensuite fixée par le compactage du mélange pulvérulent, par vibration ou pressage par exemple, de façon qu'une autre orientation des aiguilles n'est plus possible. Cette disposition favorise la suppression de la conduction du rayonnement et de la conduction des corps solides. L'orientation des cristaux aciculaires de Fe_3O_4 suivant la direction précitée réduit la conductibilité des corps solides, car le flux thermique est dirigé suivant les axes longitudinaux des aiguilles cristallines. La conductibilité du rayonnement est en outre réduite par un accroissement des sections de diffusion.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le Fe_3O_4 introduit dans la cavité est en outre utilisé pour produire le vide dans cette dernière. On tire en particulier parti du fait que cet oxyde de fer Fe_3O_4 existe également sous la forme $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Le chauffage de ce matériau produit une absorption d'oxygène par le FeO , qui est ainsi converti à un degré d'oxydation supérieur, et notamment en Fe_2O_3 . La fixation de l'oxygène par l'oxyde de fer réduit en outre la pression partielle de l'oxygène se trouvant dans la cavité.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à l'aide de la description détaillée ci-dessous et des dessins annexés sur lesquels :

la figure 1 est la coupe verticale d'une batterie électrochimique à isolation thermique;

la figure 2 est la coupe horizontale de la batterie d'accumulateurs selon figure 1; et

la figure 3 représente une conduite destinée à des fluides chauds et munie de l'isolation thermique selon l'invention.

La figure 1 représente l'isolation thermique 1 selon l'inven-

tion, montée autour d'une batterie d'accumulateurs électrochimiques. L'isolation thermique est constituée par une cavité étanche aux gaz et totalement remplie par un mélange pulvérulent de deux opacifiants optiques 3 et 4. Dans l'exemple de réalisation décrit, la cavité 2 fermée avec étanchéité aux gaz est constituée par deux corps métalliques 5 et 6, parallélépipédiques et creux. Les deux corps creux 5 et 6 présentent des longueurs d'arête différentes, le petit corps 5 étant disposé concentriquement à l'intérieur du grand. Les surfaces de délimitation des corps parallélépipédiques 5 et 6 sont réalisées en acier fin. Les dimensions du petit corps parallélépipédique 5 sont choisies de façon que la cavité 2 comprise entre les deux corps 5 et 6 présente les dimensions requises. La largeur de cette cavité dépend en particulier de l'épaisseur souhaitée de l'isolation thermique selon l'invention. Les surfaces métalliques de délimitation des deux corps 5 et 6 parallélépipédiques sont reliées avec étanchéité aux gaz, par soudage en particulier. La cavité 2 comprise entre elles est ainsi également fermée avec étanchéité aux gaz. Avant son obturation définitive avec étanchéité aux gaz, la cavité 2 est remplie par le mélange pulvérulent des deux opacifiants optiques 3 et 4. De l'oxyde de titane est selon l'invention utilisé comme premier opacifiant 3 et du Fe_3O_4 comme second opacifiant 4. Dans l'exemple décrit, les deux opacifiants 3 et 4 optiques en infrarouge remplissent la cavité sous forme d'un mélange 1/1. La porosité du mélange pulvérulent qui remplit la cavité présente de préférence une valeur π comprise entre 0,89 et 0,95. On s'efforce d'obtenir dans la cavité 2 une pression de gaz maximale de 100 à 1 000 Pa. Une pression de gaz résiduel $p = 10$ Pa est avantageusement recherchée. Afin d'accroître la stabilité mécanique, et en particulier la charge admissible de l'isolation thermique selon l'invention, une addition de silices très dispersées 7A et de fibres 7B est mélangée aux deux opacifiants optiques 3 et 4. Dans l'exemple de réalisation décrit, les parties pondérales sont d'environ 50 à 80 % pour les silices très dispersées et d'environ 5 à 10 % pour les fibres. Le mélange pulvérulent des deux opacifiants optiques 3 et 4 est avantageusement dopé avec des fibres de verre ou de céramique. Des aérogels de silicium sont utilisés comme silices très dispersées. Les fibres 7B

employées sont introduites avec les opacifiants 3 et 4 dans la cavité 2, de façon que leur direction principale soit perpendiculaire à la variation des gradients de température. Le diamètre des fibres 7B utilisées dans ce cas est inférieur à 15 µm. La longueur des fibres 7B ne dépasse pas 5 à 10 mm. L'isolation thermique décrite selon figure 1 ne présente à 300 °C qu'une conductibilité thermique $\lambda \leq 5 \cdot 10^{-3}$ W/(m.K).

Comme précédemment indiqué, l'isolation thermique est disposée autour d'une batterie d'accumulateurs électrochimiques, constituée par un ou plusieurs éléments d'accumulateur 8 à base du couple sodium-soufre. Les éléments d'accumulateur 8 sont disposés à l'intérieur du corps creux parallélépipédique 5. Ils sont simplement schématisés sur l'exemple de réalisation représenté à la figure 1. Les éléments d'accumulateur 8 reposent sur une paroi de délimitation intérieure du corps creux parallélépipédique 5, avec interposition de pièces conductrices 9.

Ces dernières assurent la liaison électrique avec les enveloppes extérieures des éléments d'accumulateur 8, qui constituent un pôle électrique des éléments d'accumulateur. Les seconds pôles électriques des éléments d'accumulateur 8, qui se trouvent à l'extrémité supérieure de ces derniers, sont reliés entre eux par une ligne électrique 10.

Cette ligne est isolée électriquement et sortie à l'extérieur (et non représentée sur la figure).

Comme précédemment indiqué, le second opacifiant 4 introduit dans la cavité est du Fe_3O_4 pulvérulent. La magnétite présente une structure cristalline aciculaire. Selon une caractéristique de l'invention, ces cristaux aciculaires sont, lors de leur introduction dans la cavité 2, orientés par application d'un champ magnétique extérieur, de façon que les axes longitudinaux des aiguilles soient perpendiculaires aux gradients de température.

La figure 2 est la coupe horizontale de la batterie d'accumulateurs selon figure 1. Elle illustre parfaitement l'orientation des cristaux aciculaires d'oxyde de fer, perpendiculairement aux gradients de température. Dans cet exemple, le mélange des deux opacifiants 3 et 4 remplissant la cavité 2 présente une proportion de 1/1 et une masse volumique $\rho \leq 0,48 g/cm^3$.

La figure 3 représente une autre forme de réalisation d'isola-

tion thermique 1. Cette dernière est en particulier disposée autour d'un réseau de conduites 20, dans lesquelles sont transportés des fluides chauds, tels que des gaz. La figure 3 ne représente qu'un tronçon limité de ce réseau 20. L'isolation thermique 1 est dans ce cas aussi constituée par une cavité 2, obturée avec étanchéité aux gaz par rapport à l'extérieur. Les parois de délimitation de cette cavité sont constituées par deux tubes 20 et 21, de diamètre différent. Le tube 20 de plus faible diamètre est en particulier concentrique à l'intérieur du tube 21. On obtient ainsi un espace régulier entre les deux tubes 20 et 21, constituant la cavité 2 de l'isolation thermique 1. Aux extrémités de ces deux tubes 20 et 21, la cavité est obturée avec étanchéité aux gaz par des anneaux métalliques. La cavité 2 est de nouveau remplie par un mélange d'opacifiants 3 et 4. De l'oxyde de fer, et en particulier du Fe_3O_4 , est utilisé comme premier opacifiant 3. Les cristaux aciculaires de la magnétite sont dans ce cas aussi orientés et fixés selon l'invention, de façon à demeurer en permanence perpendiculaires aux gradients de température. Le vide est fait dans la cavité 2, obturée avec étanchéité aux gaz et remplie par les deux opacifiants, jusqu'à ce que la pression du gaz résiduel soit comprise entre 100 et 1 000 Pa.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art au principe et aux dispositifs qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

Revendications

1. Isolation thermique avec au moins une cavité fermée contenant un matériau isolant, ladite isolation étant caractérisée en ce que la cavité (2) contient un gaz résiduel sous une pression maximale de 100 à 1 000 Pa et est remplie totalement par au moins un matériau isolant (3, 4) pulvérulent, à grain fin et porosité élevée.
5
2. Isolation thermique selon revendication 1, caractérisée par le remplissage total de la cavité (2) par le mélange de deux opacifiants (3 et 4) pulvérulents et optiques en infrarouge.
3. Isolation thermique selon une des revendications 1 et 2,
10 caractérisée en ce que le premier opacifiant (3) optique en infrarouge présente une taille maximale des particules primaires de 0,01 à 0,03 µm et un indice de réfraction élevé en infrarouge.
4. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le second opacifiant (4) optique en
15 infrarouge présente un diamètre des particules primaires de 0,2 µm et également un indice de réfraction élevé en infrarouge.
5. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par l'addition de silices très dispersées (7A) aux deux opacifiants afin d'accroître la résistance à la compression.
20
6. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par l'addition de 50 à 80 % en poids de silices très dispersées (7A) aux deux opacifiants.
7. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par l'addition de fibres de verre ou de céramique
25 (7B) aux deux opacifiants optiques en infrarouge, afin d'accroître la résistance à la flexion.
8. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par l'addition de 5 à 10 % en poids de fibres de verre ou de céramique aux deux opacifiants (3 et 4) optiques en
30 infrarouge.
9. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le second opacifiant (4) présente une structure cristalline aciculaire.
10. Isolation thermique selon une quelconque des revendications
35 1 à 9, caractérisée en ce que les axes longitudinaux des cristaux

aciculaires du second opacifiant (4) sont disposés perpendiculairement à la variation des gradients de température.

11. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le second opacifiant (4) est ferromagnétique.

12. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le premier opacifiant (3) est de l'oxyde de titane.

13. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 10 1 à 12, caractérisée en ce que le second opacifiant (4) est de la magnétite (Fe_3O_4).

14. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le mélange des deux opacifiants (3 et 4) remplissant la cavité (2) présente une proportion pondérale 15 de 1/2 à 10/1 d'oxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de fer (Fe_3O_4).

15. Isolation thermique selon revendication 7, caractérisée en ce que les fibres de verre ou de céramique (7B) mélangées avec les deux opacifiants (3) et (4) présentent un diamètre $\leq 15 \mu m$ et une longueur de 5 à 10 mm.

20 16. Isolation thermique selon revendication 5, caractérisée en ce que les silices très dispersées (7A) mélangées avec les deux opacifiants (3 et 4) sont des aérogels de silicium.

17. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que la cavité (2) étanche aux gaz présente 25 sur toutes les faces des parois de délimitation métallique à faible dilatation thermique.

18. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par la réalisation en acier fin des parois métalliques de délimitation de la cavité (2).

30 19. Isolation thermique selon une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que le vide est partiellement réalisé dans la cavité (2) par la transformation de FeO en Fe_2O_3 .

1/2

Fig.1

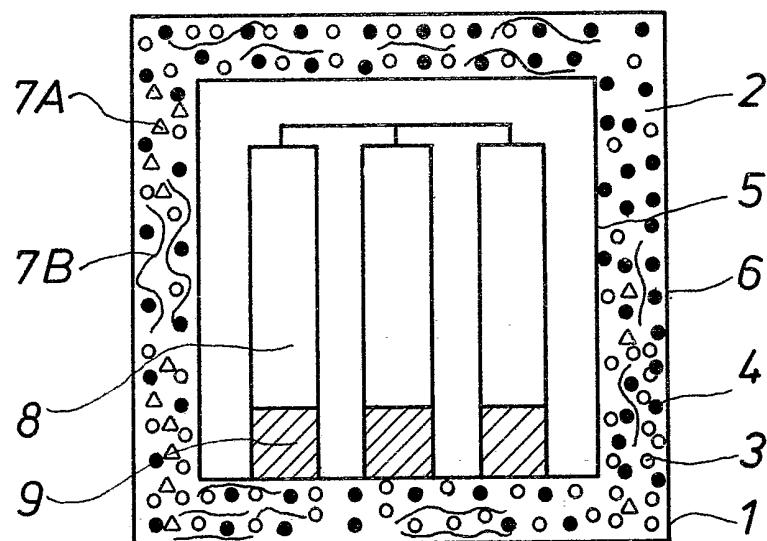
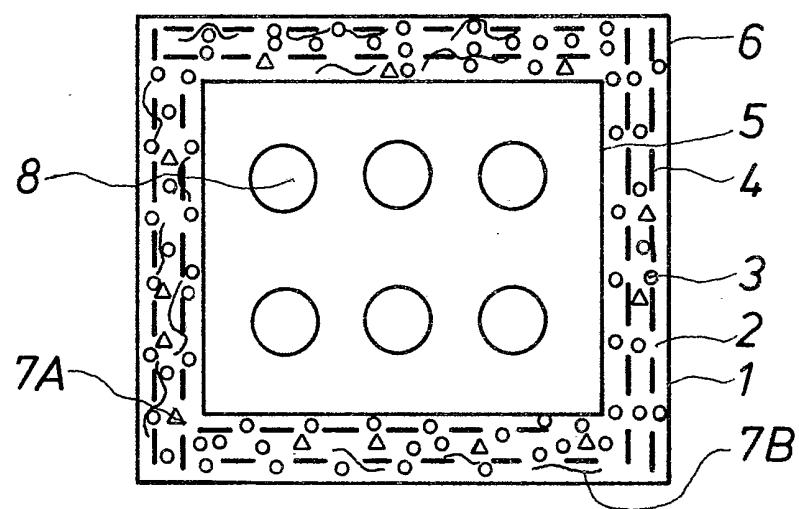


Fig.2



2492046

2/2

Fig. 3

