



(11) **EP 2 986 925 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
22.02.2017 Bulletin 2017/08

(21) Numéro de dépôt: **14715375.3**

(22) Date de dépôt: **17.03.2014**

(51) Int Cl.:
F28D 9/00 ^(2006.01) **F28F 3/08** ^(2006.01)
F28F 19/06 ^(2006.01) **F28F 21/08** ^(2006.01)
C23C 10/48 ^(2006.01) **C23C 10/60** ^(2006.01)
C23C 18/08 ^(2006.01) **C22F 1/10** ^(2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2014/050615

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2014/170570 (23.10.2014 Gazette 2014/43)

(54) **PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UN ÉLÉMENT MULTICOUCHE PRÉSENTANT UN REVÊTEMENT PROTECTEUR**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCICHTIGEN ELEMENTS MIT
SCHUTZSCHICHT

PRODUCTION METHOD FOR A MULTI-LAYER ELEMENT COMPRISING A PROTECTIVE COATING

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **19.04.2013 FR 1353614**

(43) Date de publication de la demande:
24.02.2016 Bulletin 2016/08

(73) Titulaires:
• **L'Air Liquide Société Anonyme pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75007 Paris (FR)**
• **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
75794 Paris Cedex 16 (FR)**
• **Université de Lorraine
54000 Nancy (FR)**

(72) Inventeurs:
• **SALLAIS, Damien
F-38330 St Ismier (FR)**

- **PROST, Laurent
F-91190 Gif Sur Yvette (FR)**
- **DEL-GALLO, Pascal
F-91410 Dourdan (FR)**
- **WAGNER, Marc
F-94100 Saint Maur Des Fosses (FR)**
- **VILASI, Michel
F-54136 Bouxieres Aux Dames (FR)**
- **MAZET, Thierry
F-54000 Nancy (FR)**
- **MATHIEU, Stéphane
F-54600 Villers Les Nancy (FR)**

(74) Mandataire: **Beroud, Amandine
L'AIR LIQUIDE S.A.
Direction de la Propriété Intellectuelle
75 Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(56) Documents cités:
DE-A1- 3 709 278 DE-A1- 19 834 238
US-A1- 2003 022 008 US-A1- 2007 210 037
US-A1- 2010 051 248 US-B2- 7 186 388

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 986 925 B1

Description

[0001] La présente invention est relative à la réalisation d'un revêtement protecteur contre la corrosion sur un élément multicouche présentant des canaux.

[0002] Afin d'augmenter la tenue thermochimique de pièces en alliage métallique soumises à des conditions chimiquement agressives induites par des mélanges gazeux, une solution consiste à déposer un revêtement protecteur sur les surfaces exposées afin de réaliser dans le meilleur des cas une barrière, ou tout au moins un frein au phénomène de corrosion.

[0003] Dans le cas de pièces présentant une architecture complexe après assemblage, avec des canaux de petites dimensions et de géométries diverses pouvant présenter une grande tortuosité et des zones difficiles d'accès, les techniques classiques de mise en oeuvre de ces revêtements protecteurs ne permettent pas de réaliser un dépôt uniforme et homogène dans l'ensemble de l'architecture.

[0004] Le document US2007/210037 donne un exemple d'architecture complexe en décrivant une architecture multicouche pour l'échange de chaleur, dont au moins une couche comprend des canaux primaires sur sa face supérieure. Des canaux secondaires sont réalisés sur les faces inférieures d'au moins une autre couche, chaque canal secondaire est destiné à faire face à un canal primaire de la couche inférieure voisine au sein de l'architecture.

[0005] Des solutions alternatives doivent par conséquent être mises en oeuvre, comme la réalisation du revêtement protecteur avant assemblage des éléments constituant la pièce complexe. Dans ce cas le dépôt du revêtement protecteur doit toutefois être réalisé de manière sélective sur les surfaces destinées à être protégées, sans modifier l'état de surface des surfaces destinées à être assemblées, afin de ne pas perturber l'étape ultérieure d'assemblage.

[0006] Les solutions actuellement existantes permettant de mettre en oeuvre un dépôt sélectif consistent à réaliser un masquage ou épargne des surfaces ne devant pas être revêtues pendant l'étape de dépôt du revêtement. La mise en oeuvre du dépôt du revêtement protecteur se déroulant à haute température (c'est-à-dire entre 600 et 1100°C), ces masquages doivent être résistants à ces hautes températures.

[0007] Parmi ces solutions, on trouve le masquage mécanique ou le masquage à l'aide d'une peinture ou d'un vernis.

[0008] Concernant le masquage mécanique, les inconvénients de cette technique résident d'une part dans la réalisation de l'outillage, délicate et coûteuse dans le cas de surfaces complexes de petites dimensions à masquer mécaniquement, et d'autre part dans le risque d'absence local de revêtement (lié à une imprécision dans le positionnement de l'outillage de masquage ou à la géométrie de l'outillage lui-même) ou d'excès local de revêtement (préjudiciable pour l'assemblage).

[0009] Concernant le masquage à l'aide d'une peinture ou d'un vernis haute température, la difficulté majeure de cette technique reste sa mise en oeuvre délicate de manière sélective sur des surfaces complexes de petites dimensions, toute imprécision dans son application pouvant conduire à un manque local de revêtement (site préférentiel de corrosion) ou à un excès local de revêtement (préjudiciable à l'étape d'assemblage).

[0010] Partant de là, un problème qui se pose est de fournir un procédé amélioré de revêtement de canaux intégrés au sein d'une architecture multicouche.

[0011] Une solution de la présente invention est un procédé de production d'un élément comprenant une architecture multicouche dont les couches comprennent des canaux primaires sur leurs faces supérieures, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

(a) réalisation de canaux secondaires 2 sur les faces inférieures de chaque couche, chaque canal secondaire 2 étant destiné à faire face à un canal primaire 1 de la couche inférieure voisine au sein de l'architecture,

(b) dépôt d'un revêtement protégeant contre l'oxydation à une température comprise entre 500 et 1000°C et contre la corrosion sur l'ensemble des surfaces inférieures et supérieures des couches,

(c) ponçage ou décapage mécanique des surfaces destinées à être assemblées, et

(d) assemblage par superposition des différentes couches de telle manière que chaque canal secondaire 2 d'une face inférieure d'une couche supérieure fasse face et soit centré sur un canal primaire 1 de la couche inférieure voisine,

la largeur de chaque canal secondaire 2 étant supérieure à la largeur du canal primaire 1 auquel il fait face au sein de l'architecture.

[0012] Par « centré sur », on entend un centrage avec une marge d'erreur inférieure à 0,15 mm.

[0013] Par canaux secondaires, on entend des canaux supplémentaires situés sur la face opposée des couches présentant des canaux primaires en surface.

[0014] Le procédé selon l'invention permet de s'affranchir de la réalisation d'un masquage dans les zones à l'architecture complexe, c'est-à-dire dans les canaux, délicat à mettre en oeuvre et pouvant générer une contamination du revêtement ou des surfaces à assembler.

[0015] Notons que les canaux secondaires ont pour objectif, après dépôt du revêtement et assemblage des différentes couches, d'assurer une protection complète et homogène de l'ensemble de la surface des canaux, sans manque local de revêtement pouvant générer un site préférentiel de corrosion.

[0016] Les canaux auront de préférence une section en forme de demi-cercle et les contre-canaux auront de préférence une section en forme de demi-rectangle, en considérant un rectangle coupé dans le sens de la longueur.

[0017] Dans le cadre de l'invention, le revêtement peut

être formé par pack-cémentation en réalisant une aluminisation basse activité à partir d'un mélange d'une poudre de métal (Ni_2Al_3), une poudre de diluant (Al_2O_3) ainsi qu'une poudre d'un agent activant (tel que NH_4F , NH_4Cl , CrCl_3).

[0018] Dans ce cas, le procédé peut comprendre en aval de l'étape d'assemblage :

(i) une étape de chauffage sous vide ou sous Ar de l'élément enfoui dans le mélange de poudres à une température comprise entre 950 et 1000°C pendant une durée comprise entre 8 et 10h. Ce procédé permet de former directement le revêtement NiAl souhaité.

[0019] Une autre possibilité est de choisir de former un revêtement par pack-cémentation en réalisant une aluminisation haute activité à partir d'un mélange comprenant une poudre de métal Al, une poudre de diluant (Al_2O_3) et une poudre d'un agent activant (tel que NH_4F , NH_4Cl , CrCl_3).

[0020] Dans ce cas, ledit procédé comprend en aval de l'étape d'assemblage :

(i) une première étape de chauffage de l'élément enfoui dans le mélange de poudres à une température de 600°C pendant une durée comprise entre 8 et 10h de manière à former une première couche de NiAl_3 ; et

(ii) une deuxième étape de recuit de l'élément issu de l'étape (i) à une température comprise entre 1000 et 1100°C pendant une durée comprise entre 4 et 8h de manière à transformer cette couche de NiAl_3 (fragile) en NiAl (revêtement souhaité).

[0021] L'étape de réalisation des canaux secondaire peut comprendre un usinage mécanique ou chimique.

[0022] L'étape d'assemblage peut-être réalisée de la manière suivante: par soudage diffusion, technique qui consiste dans son principe à obtenir à partir de deux éléments distincts un seul bloc homogène par diffusion de matière à l'état solide en appliquant une pression constante pendant un cycle de chauffe dans un four sous vide (four à presse).

[0023] Notons que l'élément dont il est question ici, est de préférence un élément en alliage métallique et le revêtement est de préférence un revêtement anti-corrosion.

[0024] La figure 2 schématise les principales étapes du procédé selon l'invention :

Etape (a) : réalisation de canaux secondaires sur les faces inférieures de chaque couche, chaque canal secondaire étant destiné à faire face à un canal primaire de la couche inférieure voisine au sein de l'architecture. Ces canaux secondaires devront être centrés sur les canaux primaires de la face opposée et présenter une largeur supérieure à la largeur des

canaux primaires afin d'assurer une protection de la totalité de la surface du canal après assemblage, y compris en cas de léger défaut de positionnement des pièces les unes sur les autres pendant l'assemblage.

Etape (b) : dépôt d'un revêtement protecteur sur l'ensemble des surfaces inférieures et supérieures des couches. Dans le cas présent on s'affranchit totalement du masquage.

Etape (c) : emerissage mécanique des surfaces destinées à être assemblées. Grâce à cette technique (à détailler), seules les surfaces des canaux primaires et secondaires conservent le revêtement, les autres surfaces étant remises à nues afin d'être plus aisément assemblées.

Etape (d) : assemblage par superposition des différentes couches de telle manière que chaque canal secondaire d'une face inférieure d'une couche supérieure fasse face et soit centré sur un canal primaire de la couche inférieure voisine. Il en résulte, après assemblage, une pièce assemblée présentant des canaux revêtus de manière homogène sur l'ensemble de leur surface.

[0025] La présente invention a également pour objet un échangeur de chaleur métallique comprenant une architecture multicouche chaque couche comprenant des canaux primaires sur sa face supérieure, caractérisé en ce que :

- chaque face inférieure des couches comprend des canaux secondaires centrés sur les canaux de la couche inférieure voisine au sein de l'architecture et de largeur plus grande que la largeur des canaux primaires, et
- un revêtement protégeant contre l'oxydation à une température comprise entre 500 et 1000°C et contre la corrosion, et dont la variation de l'épaisseur est inférieure à 10 μm sur l'ensemble des surfaces des canaux primaires et secondaires.

[0026] De préférence, l'échangeur de chaleur peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur du revêtement est comprise entre 50 et 100 μm ,
- les canaux sont des canaux millimétriques,
- les couches de l'architecture présente une épaisseur comprise entre 1,6 et 2 mm.

[0027] De préférence l'échangeur de chaleur selon l'invention sera utilisé pour la production d'hydrogène.

Revendications

1. Procédé de production d'un élément comprenant

une architecture multicouche dont les couches comprennent des canaux primaires sur leurs faces supérieures, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- (a) réalisation de canaux secondaires (2) sur les faces inférieures de chaque couche, chaque canal secondaire (2) étant destiné à faire face à un canal primaire de la couche inférieure voisine au sein de l'architecture,
- (b) dépôt d'un revêtement protégeant contre l'oxydation à une température comprise entre 500 et 1000°C et contre la corrosion sur l'ensemble des surfaces inférieures et supérieures des couches,
- (c) ponçage ou décapage mécanique des surfaces destinées à être assemblées, et
- (d) assemblage par superposition des différentes couches de telle manière que chaque canal secondaire (2) d'une face inférieure d'une couche supérieure fasse face et soit centré sur un canal primaire (1) de la couche inférieure voisine,

la largeur de chaque canal secondaire (2) étant supérieure à la largeur du canal primaire (1) auquel il fait face au sein de l'architecture.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le revêtement est formé à partir d'un mélange comprenant une poudre d'un agent activant, une poudre de métal Ni_2Al_3 et un solvant Al_2O_3 .

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** ledit procédé comprend en aval de l'étape d'assemblage :

(i) une étape de chauffage sous vide ou sous Ar de l'élément enfoui dans le mélange de poudres à une température comprise entre 950 et 1000°C pendant une durée comprise entre 8 et 10h.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le revêtement est formé à partir d'un mélange comprenant une poudre d'un agent activant, une poudre d'un métal Al et un solvant Al_2O_3 .

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** ledit procédé comprend en aval de l'étape d'assemblage :

(i) une première étape de chauffage de l'élément enfoui dans le mélange de poudres à une température de 600°C pendant une durée comprise entre 8 et 10h de manière à former une première couche de NiAl_3 ; et
(ii) une deuxième étape de recuit de l'élément

issu de l'étape (i) à une température comprise entre 1000 et 1100°C pendant une durée comprise entre 4 et 8h de manière à transformer cette couche de NiAl_3 en NiAl .

6. Echangeur de chaleur métallique comprenant une architecture multicouche chaque couche comprenant des canaux primaires sur sa face supérieure, **caractérisé en ce que** :

- chaque face inférieure des couches comprend des canaux secondaires centrés sur les canaux de la couche inférieure voisine au sein de l'architecture et de largeur plus grande que la largeur des canaux primaires, et
- un revêtement protégeant contre l'oxydation à une température comprise entre 500 et 1000°C et contre la corrosion, et dont la variation de l'épaisseur est inférieure à 10 μm sur l'ensemble des surfaces des canaux primaires et secondaires.

7. Echangeur de chaleur selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'épaisseur du revêtement est comprise entre 50 et 100 μm .

8. Echangeur de chaleur selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisé en ce que** les canaux sont des canaux millimétriques.

9. Echangeur de chaleur selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** les couches de l'architecture présente une épaisseur comprise entre 1,6 et 2 mm.

10. Utilisation d'un échangeur de chaleur selon l'une des revendications 6 à 9 pour la production d'hydrogène.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Elements, umfassend eine mehrschichtige Architektur, deren Schichten primäre Kanäle auf ihren oberen Flächen umfassen, wobei das Verfahren die folgenden sukzessiven Schritte umfasst:

(a) Durchführen von sekundären Kanälen (2) auf den unteren Flächen jeder Schicht, wobei jeder sekundäre Kanal (2) ausgelegt ist, um einem primären Kanal der benachbarten unteren Schicht innerhalb der Architektur gegenüber zu liegen,

(b) Aufbringen einer Beschichtung zum Schutz gegen die Oxidation bei einer Temperatur im Bereich zwischen 500 und 1000 °C und gegen die Korrosion auf den gesamten unteren und oberen Flächen der Schichten,

- (c) mechanisches Schleifen oder Ätzen der Flächen, die ausgelegt sind, um verbunden zu werden, und
- (d) Montieren durch Übereinanderlegen der verschiedenen Schichten derart, dass jeder sekundäre Kanal (2) einer unteren Fläche einer oberen Schicht einem primären Kanal (1) der benachbarten unteren Schicht gegenüber liegt und auf dieser zentriert ist, wobei die Breite jedes sekundären Kanals (2) größer als die Breite des primären Kanals (1) ist, dem es innerhalb der Architektur gegenüber liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung basierend auf einer Mischung gebildet ist, umfassend ein Pulver eines Aktivierungsmittels, ein Metallpulver Ni_2Al_3 und ein Lösemittel Al_2O_3 .
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren nachgelagert vom Schritt des Verbindens Folgendes umfasst:
- (i) einen Schritt des Erhitzens unter Vakuum oder unter Ar des Elements, das in der Mischung von Pulvern enthalten ist, auf eine Temperatur zwischen 950 und 1000 °C während eines Zeitraums im Bereich zwischen 8 und 10 Stunden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung basierend auf einer Mischung gebildet ist, umfassend ein Pulver eines Aktivierungsmittels, ein Metallpulver Al und ein Lösemittel Al_2O_3 .
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren nachgelagert vom Schritt des Verbindens Folgendes umfasst:
- (i) einen ersten Schritt des Erhitzens des Elements, das in der Mischung von Pulvern enthalten ist, auf eine Temperatur von 600 °C während eines Zeitraums im Bereich zwischen 8 und 10 Stunden derart, dass eine erste Schicht aus NiAl_3 gebildet wird; und
- (ii) einen zweiten Schritt des Glühens des Elements aus Schritt (i) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 1000 und 1100 °C während eines Zeitraums im Bereich zwischen 4 und 8 Stunden, so dass diese Schicht von NiAl_3 zu NiAl umgewandelt wird.
6. Metallischer Wärmetauscher, umfassend eine mehrschichtige Architektur, wobei jede Schicht zwei primäre Kanäle auf ihrer oberen Fläche umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass**:

- jede untere Fläche der Schichten zwei sekun-

däre Kanäle umfasst, die auf den Kanälen der benachbarten unteren Schicht innerhalb der Architektur zentriert sind, und mit einer Breite, die größer als die Breite der primären Kanäle ist, und

- eine Beschichtung zum Schutz gegen die Oxidation bei einer Temperatur im Bereich zwischen 500 und 1000 °C und gegen die Korrosion, und wobei die Variation der Dicke kleiner als 10 µm auf der Gesamtheit der Flächen der primären und sekundären Kanäle ist.

7. Wärmetauscher nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der Beschichtung im Bereich zwischen 50 und 100 µm liegt.
8. Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kanäle millimetrische Kanäle sind.
9. Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichten der Architektur eine Dicke aufweisen, die zwischen 1,6 und 2 mm liegt.
10. Verwendung eines Wärmetauschers nach einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Herstellung von Wasserstoff.

Claims

1. Method for producing an element comprising a multilayer architecture, the layers of which comprise primary channels on the upper faces of said layers, said method comprising the following successive steps:
- (a) making secondary channels (2) on the lower faces of each layer, each secondary channel (2) being intended to face a primary channel of the neighbouring lower layer in the architecture,
- (b) depositing a coating that protects against oxidation at a temperature between 500 and 1000°C and against corrosion over the entirety of the lower and upper surfaces of the layers,
- (c) sanding or mechanical cleaning of the surfaces intended to be assembled, and
- (d) assembling via superposition of the various layers in such a way that each secondary channel (2) of a lower face of an upper layer faces and is centred on a primary channel (1) of the neighbouring lower layer, the width of each secondary channel (2) being greater than the width of the primary channel (1) said secondary channel faces in the architecture.

2. Method according to claim 1, **characterised in that**

the coating is formed from a mixture comprising a powder of an activating agent, an Ni_2Al_3 metal powder, and an Al_2O_3 solvent.

6 to 9 for the production of hydrogen.

3. Method according to claim 2, **characterised in that** said method comprises, after the assembly step: 5

(i) a step of heating the element buried in the mixture of powders at a temperature between 950 and 1000°C for a time between 8 and 10h, under vacuum or under Ar. 10

4. Method according to claim 1, **characterised in that** the coating is formed from a mixture comprising a powder of an activating agent, an Al metal powder, and an Al_2O_3 solvent. 15

5. Method according to claim 4, **characterised in that** said method comprises, after the assembly step: 20

(i) a first step of heating the element buried in the mixture of powders at a temperature of 600°C for a time between 8 and 10h in such a way as to form a first layer of NiAl_3 ; and
(ii) a second step of annealing the element from step (i) at a temperature between 1000 and 1100°C for a time between 4 and 8h in such a way as to transform this layer of NiAl_3 into NiAl . 25

6. Metal heat exchanger comprising a multilayer architecture, each layer comprising primary channels on the upper face of said layer, **characterised in that:** 30

- each lower face of the layers comprises secondary channels centred on the channels of the neighbouring lower layer in the architecture and having a width greater than the width of the primary channels, and
- a coating that protects against oxidation at a temperature between 500 and 1000°C and against corrosion and the variation in the thickness of which is less than 10µm over the entirety of the surfaces of the primary and secondary channels. 35 40

7. Heat exchanger according to claim 6, **characterised in that** the thickness of the coating is between 50 and 100µm. 45

8. Heat exchanger according to one of claims 6 and 7, **characterised in that** the channels are millimetric channels. 50

9. Heat exchanger according to one of claims 6 to 8, **characterised in that** the layers of the architecture have a thickness between 1.6 and 2mm. 55

10. Use of a heat exchanger according to one of claims

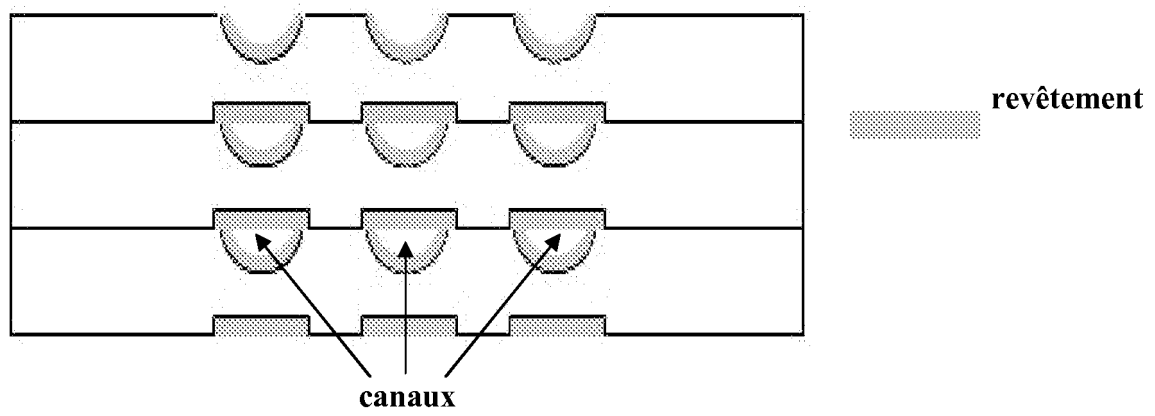


Figure 1

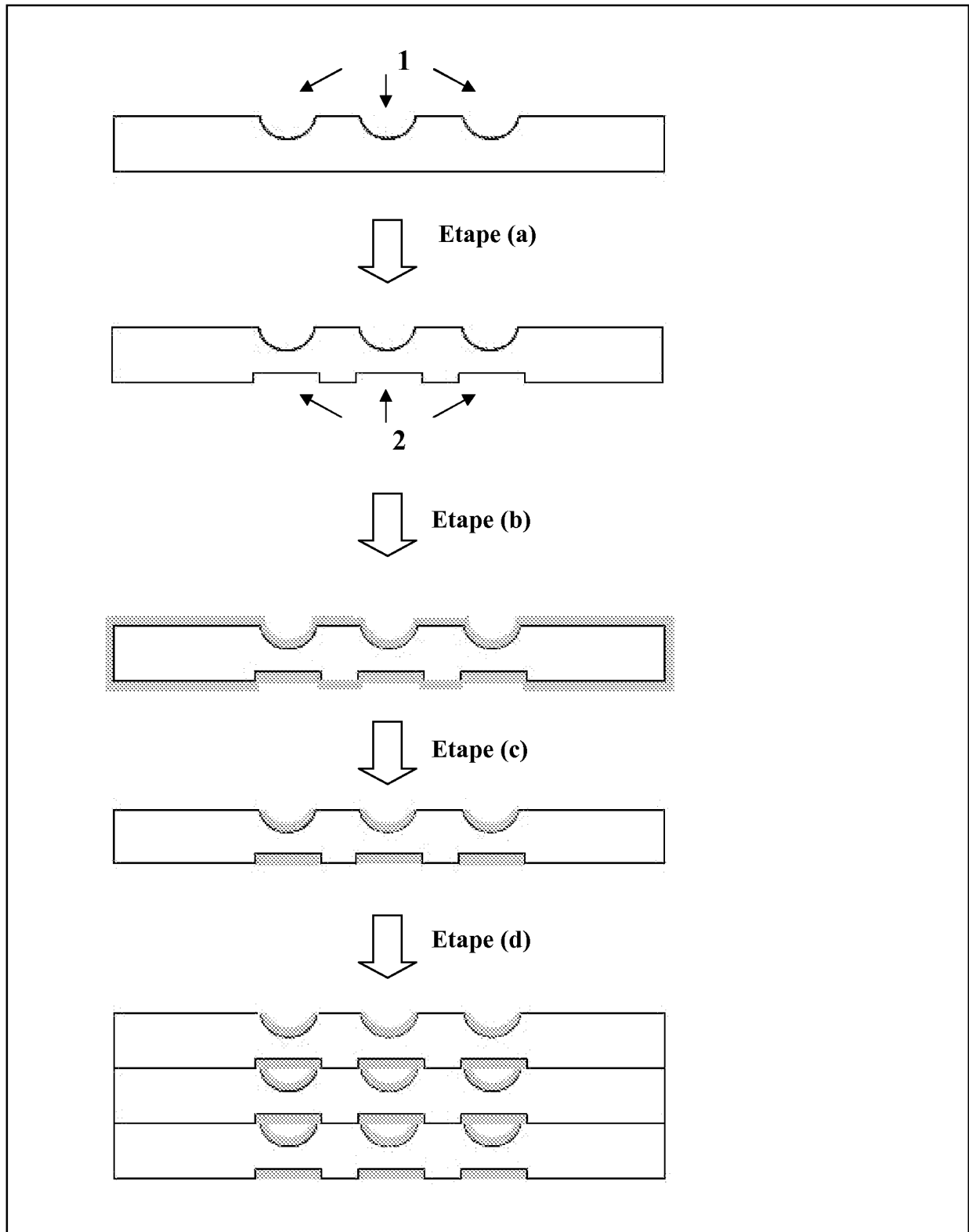


Figure 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 2007210037 A [0004]