

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication :

3 136 484

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

22 05770

⑤1 Int Cl⁸ : **C 23 F 11/18** (2022.01), C 23 F 15/00, C 09 K 5/12,
B 01 J 19/02, G 21 C 15/28, G 21 C 1/03, F 24 S 20/20,
F 24 S 60/30

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 DISPOSITIF A SELS FONDUS RESISTANT A LA CORROSION.

②2 Date de dépôt : 14.06.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 15.12.23 Bulletin 23/50.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.06.25 Bulletin 25/23.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement Public —FR et ORANO SA à conseil
d'administration — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : SERP Jérôme.

⑦3 Titulaire(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement Public, ORANO SA à conseil
d'administration.*

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

FR 3 136 484 - B1



Description

Titre de l'invention : DISPOSITIF A SELS FONDUS RESISTANT A LA CORROSION

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine général du nucléaire et du solaire à concentration.
- [0002] L'invention concerne un dispositif comprenant un élément ayant une paroi en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome en contact avec une solution de sels fondus (chlorures fondus).
- [0003] L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel dispositif ainsi qu'un procédé de mesure du potentiel d'une solution de sels fondus d'un tel dispositif.
- [0004] L'invention trouve des applications dans de nombreux domaines industriels, et notamment pour les réacteurs nucléaires à sels fondus y compris leurs circuits primaires et secondaires ou encore pour les centrales solaires à concentration.
- [0005] L'invention est particulièrement intéressante puisqu'elle permet réduire considérablement les phénomènes de corrosion ayant lieu à l'interface entre une paroi en alliage métallique et une solution de sels fondus, même pour des dispositifs fonctionnant à hautes températures (typiquement supérieures à 500°C).

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- [0006] D'un point de vue industriel, les sels fondus peuvent servir pour la production de métaux par électrolyse (Al, Na, Mg...), ou encore comme milieu caloporteur pour des applications de type solaire thermique à concentration et pour des applications nucléaires, comme combustible ou comme fluide caloporteur par exemple pour les réacteurs nucléaires et y compris des convertisseurs d'actinides.
- [0007] Par exemple, dans le cas des applications solaires, grâce à l'inertie thermique des sels fondus, il est possible de conserver de fortes températures pendant plusieurs heures même après le coucher du soleil.
- [0008] Pour des applications à très hautes températures (typiquement supérieures à 600°C), les sels chlorures (tels que KCl, NaCl et MgCl₂) sont privilégiés par rapport aux sels nitrates qui se décomposent à plus basse température.
- [0009] Cependant, la forte réactivité chimique de ces milieux forme des conditions très agressives propices à la corrosion. Ce phénomène est d'autant plus accentué que les températures mises en œuvre dans les dispositifs solaires et nucléaires sont très élevées. Ainsi, les matériaux en contact avec ces milieux sont fortement corrodés, ce qui pose des problèmes de fonctionnement et de longévité des installations. De plus, la dissolution des matériaux métalliques modifie également la composition et les

propriétés thermophysiques du fluide caloporteur par ajout de CrCl_2 et FeCl_2 par exemple.

[0010] Même si l'aspect corrosif des chlorures fondus est connu, les résultats des vitesses de corrosion ou de consommation de matière (épaisseur par unité de temps) sont disparates et traduisent des conditions expérimentales différentes et mal maîtrisées.

[0011] Néanmoins, la corrosion dans les chlorures fondus continue de faire l'objet de nombreuses études académiques et industrielles. Plusieurs solutions ont été envisagées comme par exemple :

[0012] - utiliser des aciers ayant une bonne tenue à la corrosion (aciers riches en nickel),

[0013] - limiter la présence des impuretés de type hydroxydes et oxydes, de HCl et de Cl_2 qui participent aux mécanismes d'oxydation ou de complexation des constituants des aciers ; par exemple en utilisant une atmosphère d'inertage contrôlée (argon notamment) pour diminuer la corrosion,

[0014] - modifier le potentiel chimique de la solution de sels fondus.

[0015] Si le contrôle du potentiel chimique de la solution de sel fondu est un moyen efficace pour limiter la corrosion, sa valeur peut être affectée par les réactions de fission et de transmutation et par l'introduction d'impuretés dans le système (H_2O , $\text{O}_2\dots$). Ceci est particulièrement probable dans le cas d'un réacteur nucléaire, la présence d' EuCl_3 par exemple a, en raison du potentiel élevé du couple $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, un effet oxydant vis-à-vis du chrome, du fer mais également du nickel.

[0016] L'utilisation d'un tampon redox a été utilisée historiquement dans les réacteurs à sels fondus pour contrôler le potentiel chimique du sel fluorure et limiter la corrosion. Par exemple, il a été montré que le couple $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}$ dans les fluorures fondus permet de mitiger la corrosion en contrôlant les proportions d' U^{3+} et U^{4+} dissous dans le sel (Journal of Nuclear Materials 440 (2013) 243–249). Un rapport de concentration dans le sel $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+} < 100$ est recommandé pour limiter la corrosion des aciers et la corrosion intergranulaire par le tellure jusqu'à 750°C . L'ajustement des degrés d'oxydation de l'uranium peut être obtenu en utilisant un métal réducteur, comme l'uranium ou le béryllium.

[0017] Le document US 2017/0294241 A1 propose également d'ajouter de l'uranium pour contrôler le potentiel redox et mitiger la corrosion dans un réacteur à sels fondus. De nombreux éléments pouvant jouer le rôle de couple tampon sont cités sans donner de conditions expérimentales précises.

[0018] Ce concept a aussi été appliqué pour les sels du solaire à concentration de type NaCl-KCl-MgCl_2 comme décrit dans le document WO 2019/075177 A1. Pour limiter la corrosion, il est possible d'ajouter du magnésium métal à des sels de chlorures d'alcalins et alcalino-terreux contenant MgCl_2 . L'ajout de Mg métal permet de disposer du couple électrochimique $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ en solution qui d'un point de vue thermo-

dynamique est favorable pour inhiber la dissolution du chrome, du fer et du nickel.

L'utilisation de Mg métal en excès permet de maintenir le potentiel de la solution à un potentiel inférieur à celui de dissolution des constituants majeurs des aciers.

[0019] Cependant, la présence de Mg dissous en excès dans le sel peut conduire à la formation d'alliages Mg-Ni à la surface de matériaux comme par exemple sur l'acier 316H (Corrosion Science 194 (2022) 109914). De plus, le magnésium métal est un réducteur fort capable de réduire les chlorures d'actinides en actinide métallique. Cette solution semble donc peu adaptée pour un réacteur nucléaire à sels fondus, puisqu'elle conduirait à la formation d'actinides métalliques qui rendraient potentiellement le sel combustible non homogène. De plus, les actinides métalliques pourraient s'allier avec les matériaux métalliques au contact du sel fondu. Par exemple, le plutonium conduit à la formation de composés définis avec le fer (Fe_2Pu et Fe_6Pu) liquides à basse température selon la composition.

[0020] Dans le document WO2017/060741 A1, pour réduire la corrosion des aciers en contact avec des sels d'halogènes fondus (fluorures ou chlorures), il est indiqué que des métaux sacrificiels plus réactifs, comme le zirconium, le vanadium ou le titane, peuvent être utilisés. Ce document se focalise essentiellement sur l'échelle de Pauling des métaux. Ce document mentionne les couples d'espèces suivants : ZrF_2 et ZrF_4 , TiF_2 et TiF_4 , VF_2 et VF_3 . Cependant, l'existence de ZrF_2 dans les sels fondus n'a jamais été démontrée, ni même celle de TiF_2 .

[0021] De plus, ce document ne précise pas les conditions expérimentales à mettre en œuvre. En particulier, ce document ne donne pas d'indication précise sur les concentrations ou sur le potentiel redox à cibler, sur la façon de trouver le couple tampon adéquat en fonction des sels fondus et du matériau à protéger, ni même sur la méthode pour contrôler et maintenir la stabilité des espèces dans la solution de sels fondus.

Exposé de l'invention

[0022] Un but de la présente invention est de proposer un dispositif permettant de limiter les phénomènes de corrosion des alliages métalliques en contact avec les chlorures fondus.

[0023] Pour cela, la présente invention propose un dispositif comprenant :

[0024] - un élément configuré pour contenir ou faire circuler une solution, l'élément ayant une paroi en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome,

[0025] - une solution, en contact avec la paroi, comprenant un mélange de sels de chlorures fondus, la solution comprenant en outre des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , le rapport de concentration $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ étant compris entre 20/80 et 70/30.

[0026] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par l'utilisation de titane pour réduire la corrosion de pièces métalliques en contact avec des sels de chlorure fondus.

- [0027] Le titane est beaucoup moins réducteur que le magnésium et donc plus adapté à une application pour un réacteur à sels fondus (RSF) tout en étant assez négatif pour empêcher la corrosion des alliages métalliques, par exemple de type acier. De plus, le titane est assez transparent aux neutrons pour limiter sa transmutation en réacteur.
- [0028] De plus, le contrôle de la concentration en ions Ti^{2+} et en ions Ti^{3+} est essentielle pour se placer le domaine de potentiel où un contrôle redox efficace est opéré et donc pour limiter voire empêcher la dissolution des alliages métalliques. En dehors de ce domaine d'immunité, les éléments tels que le chrome et le fer sont dissous dans la solution de sels fondus.
- [0029] Un tel dispositif peut servir pour des applications de type solaire à concentration et pour des applications de réacteur nucléaire à sels fondus (RSF, ou encore MSR pour « molten salt reactor »).
- [0030] Selon une variante de réalisation, le dispositif est un dispositif nucléaire et l'élément est un circuit primaire de réacteur de fission nucléaire ou un circuit secondaire d'un réacteur de fission nucléaire. Le circuit primaire de réacteur de fission nucléaire et le circuit secondaire de réacteur de fission nucléaire permettent de faire circuler le mélange de sels de chlorures.
- [0031] Le réacteur peut être un réacteur à sels fondus en spectre neutronique rapide.
- [0032] Selon une autre variante de réalisation, le dispositif est un dispositif solaire, par exemple une centrale solaire à concentration, et l'élément est un circuit fluidique de chlorures fondus ou un réservoir de chlorures fondus.
- [0033] La solution comprend un mélange de chlorures fondus. Il peut s'agir, par exemple :
- [0034] - d'un mélange binaire ou d'un mélange ternaire de chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux, généralement utilisé comme fluide caloporteur, ou
- [0035] - d'un mélange contenant un ou plusieurs chlorures d'actinides généralement utilisé pour les applications nucléaires.
- [0036] Selon un premier mode de réalisation avantageux, le mélange de sels de chlorures fondus est un mélange binaire ou ternaire obtenu à partir de chlorures fondus choisis parmi $LiCl$, $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$ et $BaCl_2$. Pour un mélange binaire, on pourra choisir, par exemple, un mélange $NaCl-MgCl_2$ ou encore un mélange $KCl-MgCl_2$, alors que pour un mélange ternaire on pourra choisir, par exemple, un mélange $NaCl-KCl-MgCl_2$. Ces mélanges forment un fluide caloporteur particulièrement intéressant lorsque l'élément est un circuit secondaire d'un réacteur de fission nucléaire, un réservoir ou un circuit fluidique d'une centrale solaire à concentration.
- [0037] Selon un deuxième mode de réalisation avantageux, le mélange de sels de chlorures fondus comprend au moins un chlorure d'actinide. Par au moins, on entend que le mélange de chlorures fondus comprend un ou plusieurs chlorure d'actinide. Les chlorures d'actinide sont des composés de formule $AcCl_3$ avec Ac un actinide. De

préférence, Ac est Pu, Am, U ou Cm. Encore plus préférentiellement, on choisira Pu ou Am. On ajoutera, de préférence, à un des mélanges binaires décrits ci-dessus le ou les chlorures d'actinide. De préférence, le mélange de sels de chlorures fondus est un mélange NaCl-MgCl₂-PuCl₃ ou NaCl-MgCl₂-PuCl₃-AmCl₃. Ces mélanges forment le combustible du réacteur nucléaire. Ce mode de réalisation est particulièrement intéressant lorsque l'élément est un circuit primaire de réacteur de fission nucléaire.

[0038] En tant qu'analogue chimique de NaCl-MgCl₂-PuCl₃, il est possible d'utiliser le mélange NaCl-MgCl₂-CeCl₃.

[0039] Avantagement, la solution est à une température comprise entre 450°C et 700°C et de préférence entre 550°C et 650°C.

[0040] La paroi est en acier ou en un alliage à base nickel. Avantagement, la paroi est en un matériau résistant mécaniquement aux hautes températures. De préférence, la paroi est en acier inoxydable, par exemple en acier 316L. Selon un autre mode préférentiel, la paroi est en un alliage à base nickel comprenant, de préférence, au moins 40% massique de nickel. Par exemple, il s'agit d'un alliage nickel-chrome-molybdène, notamment NiCr22Mo9Nb.

[0041] Avantagement, le rapport Ti³⁺/Ti²⁺ est compris entre 30/70 et 50/50.

[0042] Le dispositif présente de nombreux avantages. Par exemple, il permet un contrôle efficace du potentiel à une valeur suffisamment basse pour se placer dans le domaine d'immunité. De plus, dans le cas d'un réacteur nucléaire à sels fondus (RSF), un tel dispositif évite la formation d'actinide métallique et notamment la formation de plutonium métallique à la différence du Mg métal.

[0043] De plus, un tel dispositif est simple à préparer.

[0044] L'invention concerne également un procédé de préparation d'un dispositif tel que défini précédemment, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0045] - fournir un dispositif comprenant un élément configuré pour contenir ou faire circuler une solution, l'élément ayant une paroi en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome, et une solution, en contact avec la paroi, comprenant un mélange de sels de chlorures fondus,

[0046] - plonger du titane métal dans la solution, pendant une durée suffisante pour avoir des ions Ti²⁺ et des ions Ti³⁺, le rapport Ti³⁺/Ti²⁺ étant compris entre 20/80 et 70/30,

[0047] - éventuellement, ajouter des ions d'un métal ayant un potentiel inférieur à la dissolution du chrome de l'alliage métallique fer dans la solution, moyennant quoi on accélère la formation des ions Ti²⁺ et des ions Ti³⁺ par des réactions d'oxydo-réduction.

[0048] Les ions peuvent être des ions fer ou des ions chrome par exemple.

[0049] L'invention concerne également un procédé de mesure du potentiel d'une solution d'un dispositif tel que défini précédemment.

[0050] En effet, il est particulièrement difficile d'utiliser les électrodes classiques dans des

sels fondus, comme les électrodes de référence du type Ag^+/Ag^0 dont la stabilité dans le temps dans ces milieux agressifs est questionnable. Il existe donc un besoin de pouvoir contrôler le potentiel d'une solution de sels fondus.

- [0051] Selon l'invention, le procédé de mesure du potentiel d'une solution d'un dispositif tel que défini précédemment comprend les étapes successives suivantes :
- [0052] - fournir un dispositif comprenant un élément configuré pour contenir ou faire circuler une solution, l'élément ayant une paroi en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome, et une solution, en contact avec la paroi, la solution comprenant un mélange de sels de chlorures fondus, des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , le rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} étant compris entre 20/80 et 70/30, le mélange de sels fondus comprenant au moins $MgCl_2$, et éventuellement $PuCl_3$,
- [0053] - plonger une anode, une cathode et une électrode de référence dans la solution ; l'anode et la cathode étant en un même matériau, de préférence du tungstène, et l'électrode de référence étant par exemple en molybdène ou de préférence en tungstène,
- [0054] - mesurer le potentiel E_1 entre la cathode et la référence à courant nul ou quasi-nul (typiquement le potentiel est inférieur à 50mV, par exemple de l'ordre de quelques mV),
- [0055] - imposer un courant entre l'anode et la cathode, pour déposer du magnésium métallique sur la cathode, ou pour déposer du plutonium métallique sur la cathode le cas échéant,
- [0056] - mesurer le potentiel E_2 entre la cathode et la référence à courant nul, moyennant quoi on obtient la valeur du couple Mg^{2+}/Mg^0 ou Pu^{3+}/Pu^0 , le cas échéant,
- [0057] - calculer le potentiel de la solution E_{sol} selon $E_{sol} = E_2 - E_1$.
- [0058] Ce procédé de mesure est particulièrement avantageux car il permet de former *in situ* une électrode de référence dite dynamique (ou éphémère) et ainsi de mesurer de manière fiable le potentiel de la solution.
- [0059] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.
- [0060] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

Brève description des dessins

- [0061] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :
- [0062] [Fig.1] représente de manière schématique et en coupe un dispositif selon un mode

de réalisation particulier de l'invention.

- [0063] [Fig.2] est un graphique représentant les voltammogrammes de dissolution de métaux purs, selon des modes de réalisation particuliers de l'invention.
- [0064] [Fig.3] est un voltammogramme d'une solution de NaCl-MgCl₂-CeCl₃ contenant un sel de titane à 600°C, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0065] [Fig.4] est un graphique représentant l'évolution du potentiel d'équilibre d'une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600°C en fonction du temps d'immersion d'une plaque titane métallique.
- [0066] [Fig.5] est un graphique représentant le potentiel d'équilibre d'une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600°C après avoir retiré une plaque de titane, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0067] [Fig.6] est un graphique d'une voltammétrie à vague carrée dans une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600°C contenant des ions Ti³⁺ et Ti²⁺, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0068] [Fig.7] représente le potentiel d'une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600°C en fonction du rapport de concentration Ti³⁺ et Ti²⁺, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0069] [Fig.8] est un cliché obtenu au microscope électronique à balayage d'un échantillon d'acier 316L après immersion dans une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600°C pendant 168h, sans contrôle redox.
- [0070] [Fig.9] est un cliché obtenu au microscope électronique à balayage d'un échantillon d'acier 316L après immersion dans une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ contenant des ions Ti³⁺ et Ti²⁺ ayant un potentiel d'environ -2V vs Cl₂/Cl⁻, à une température de 600°C pendant 168h, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0071] - [Fig.10] est une analyse à rayons X dispersive en rayons X (EDX) réalisée sur un échantillon d'acier 316L après immersion dans une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ contenant des ions Ti³⁺ et Ti²⁺ ayant un potentiel d'environ -2V vs Cl₂/Cl⁻, à une température de 600°C pendant 168h, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0072] [Fig.11] est un cliché obtenu au microscope électronique à balayage d'un échantillon d'Inconel® 625 après immersion dans une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ contenant des ions Ti³⁺ et Ti²⁺ ayant un potentiel d'environ -2V vs Cl₂/Cl⁻, à une température de 600°C pendant 168h, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0073] [Fig.12] est une analyse à rayons X dispersive en rayons X (EDX) réalisée sur un échantillon d'Inconel® 625 après immersion dans une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ contenant des ions Ti³⁺ et Ti²⁺ ayant un potentiel d'environ -2V vs Cl₂/Cl⁻, à une température de 600°C pendant 168h, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

- [0074] [Fig.13] est un graphique représentant le potentiel d'une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600°C.
- [0075] [Fig.14] est un graphique représentant le potentiel d'une solution NaCl-MgCl₂-CeCl₃ contenant des ions Ti³⁺ et Ti²⁺ à 600°C.
- [0076] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.
- [0077] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**
- [0078] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le domaine du nucléaire ou encore de l'énergie solaire (solaire thermique à concentration).
- [0079] L'invention est applicable à tout dispositif 10 comprenant :
- [0080] - un élément 20 configuré pour être en contact avec une solution 30 et ayant une paroi 21 en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome, et
- [0081] - une solution 30 de chlorures fondus, en contact avec la paroi 21.
- [0082] En particulier, l'élément 20 peut servir à contenir la solution 30 de sels fondus. Le dispositif 10 peut être, par exemple, une cuve, un réservoir ou une enceinte.
- [0083] L'élément 20 peut également servir à faire circuler la solution 30 de sels fondus. L'élément 20 peut être, par exemple, un tube.
- [0084] En particulier, l'élément 20 peut être un circuit primaire de réacteur de fission nucléaire à chlorures fondus, un circuit secondaire d'un réacteur de fission nucléaire comprenant des chlorures fondus ou encore un réservoir de chlorures fondus ou un circuit de circulation de chlorures fondus d'une centrale solaire à concentration.
- [0085] L'élément 20 a au moins une paroi 21. Il peut en avoir plusieurs. Par exemple, dans le cas d'un tube, il s'agit d'une paroi latérale. Dans le cas d'un réservoir, d'une cuve ou d'une enceinte, l'élément peut comprendre une paroi latérale, une paroi inférieure (ou fond) et une paroi supérieure (ou couvercle). Chacune de ces parois peut être en contact avec la solution 30.
- [0086] Le matériau formant la paroi (acier ou alliage à base nickel) comprend du chrome. Il comprend également du fer. Il peut également comprendre un ou plusieurs autres éléments. A titre non limitatif, le ou les autres éléments peuvent être choisis parmi le nickel, le molybdène, le tungstène, le silicium, le cobalt, l'aluminium, le titane, le niobium et le manganèse.
- [0087] Le chrome est l'élément le moins stable de l'alliage métallique, autrement dit, il s'agit de l'élément le plus négatif. Puis, viennent le fer, le nickel et le molybdène. Le tungstène est le matériau qui résiste le mieux à l'oxydation, sa borne anodique est l'oxydation des chlorures en dichlore et sa limite cathodique est la réduction de Mg²⁺ en magnésium métal. Il existe un domaine de potentiel entre le potentiel de réduction de Mg²⁺ en magnésium métal et le potentiel d'oxydation de l'élément le plus négatif

(i.e. ici le chrome) pour lequel il est possible de limiter la dissolution des aciers.

- [0088] Selon une première variante de réalisation, la paroi 21 est en acier inoxydable. Il peut s'agir par exemple d'un acier 316L.
- [0089] Selon une autre variante de réalisation, la paroi 21 est en un superalliage. On choisira par exemple un superalliage nickel-chrome, et de préférence un superalliage nickel-chrome-molybdène. On pourra choisir notamment le superalliage NiCr22Mo9Nb, commercialisé sous le nom Inconel® 625 par la société Special Metals Corporation.
- [0090] La solution 30 de sels fondus (aussi appelée bain de sels fondus) est en contact avec la paroi 21 de l'élément 20.
- [0091] La solution 30 comprend un mélange de chlorures fondus. Il peut s'agir, par exemple, d'un mélange binaire ou d'un mélange ternaire de chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux, généralement utilisé comme fluide caloporteur, ou d'un mélange contenant des chlorures d'actinides généralement utilisé pour les applications nucléaires
- [0092] Les sels fondus pour former le mélange du premier type sont, de préférence, choisis parmi LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ et BaCl₂. Pour un mélange binaire, on pourra choisir, par exemple, un mélange NaCl-MgCl₂ ou encore un mélange KCl-MgCl₂, alors que pour un mélange ternaire on pourra choisir, par exemple, un mélange NaCl-KCl-MgCl₂.
- [0093] Dans le deuxième cas, pour l'application dans un RSF, on ajoutera, de préférence, à un des mélanges binaires décrits ci-dessus un ou plusieurs composés de formule AcCl₃ avec Ac un actinide. De préférence, Ac est Pu, Am, U ou Cm. Encore plus préférentiellement, on choisira Pu, Cm ou Am, ou de manière encore plus préférentielle Pu ou Am. On pourra choisir, par exemple, un mélange NaCl-MgCl₂-PuCl₃ ou encore un mélange NaCl-MgCl₂-AmCl₃ ou un mélange NaCl-MgCl₂-PuCl₃-AmCl₃.
- [0094] En tant qu'analogue chimique de NaCl-MgCl₂-PuCl₃, il est possible d'utiliser le mélange NaCl-MgCl₂-CeCl₃.
- [0095] Le composé AcCl₃ représente, de préférence, entre 4,5% et 20% molaire du mélange de sels fondus.
- [0096] Par exemple, on pourra utiliser un mélange de NaCl-MgCl₂-CeCl₃ (57/30/13 ou 61/34/5) utilisé comme simulant pour le convertisseur d'actinide (NaCl-MgCl₂-PuCl₃). Les rapports sont des rapports molaires donnés par rapport à la solution.
- [0097] La solution 30 comprend, en outre, des ions Ti²⁺ et des ions Ti³⁺. Le choix du rapport des concentrations des ions Ti²⁺ et des ions Ti³⁺ est essentiel pour protéger le matériau de la paroi 21 en contact avec la solution 30. Le rapport Ti³⁺/Ti²⁺ est compris entre 20/80 et 70/30, par exemple entre 30/70 et 70/30 ou entre 20/80 et 50/50, et préférentiellement entre 30/70 et 50/50.
- [0098] Le potentiel de la solution 30 dépend à la fois du rapport Ti³⁺/Ti²⁺ et de la tem-

pérature selon la loi de Nernst (équation (1)):

$$[0099] \quad E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}} = E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{TiCl_3}}{a_{TiCl_2}} \quad (1)$$

[0100] Avec :

[0101] E le potentiel en Volt,

[0102] E^0 le potentiel standard du couple en Volt,

[0103] R la constante des gaz parfait,

[0104] T la température en Kelvin,

[0105] n le nombre d'électrons échangés,

[0106] F la constante de Faraday,

[0107] a_{TiCl_3} , l'activité chimique de l'oxydant,

[0108] a_{TiCl_2} l'activité chimique du réducteur.

[0109] De préférence, dans la solution, la concentration en titane est de 0,1 à 3 % molaire par rapport à la concentration totale de la solution.

[0110] Lors du fonctionnement du dispositif 10, la solution 30 est, de préférence, à une température comprise entre 450°C et 700°C et de préférence entre 550°C et 650°C.

[0111] Par exemple, pour une température de 600°C, avec un rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} de 20/80, le potentiel de la solution 30 est d'environ -2V vs Cl_2/Cl^- . Un tel potentiel est suffisamment négatif pour empêcher la dissolution du chrome observée vers -1,75V vs Cl_2/Cl^- . Un tel potentiel empêche également la dissolution des autres éléments tels que le fer, le nickel, le molybdène, par exemple, qui ont des potentiels supérieurs à celui du chrome.

[0112] Pour une température de 600°C, avec un rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} de 50/50, le potentiel de la solution 30 est d'environ -1,9V vs Cl_2/Cl^- , ce qui est également suffisant pour empêcher la dissolution du chrome présent dans l'alliage métallique de la paroi.

[0113] Avec un rapport de 70/30, le potentiel calculé de la solution -1,83V vs Cl_2/Cl^- à 600°C, ce qui est également suffisant pour protéger le chrome.

[0114] Ainsi, pour des températures plus élevées (par exemple pour une température de 700°C), les potentiels seront plus élevés.

[0115] Il est possible d'utiliser ce dispositif 10 en présence d'une atmosphère inerte (argon ou hélium notamment).

[0116] Il est également avantageux de contrôler la pureté des intrants associés à l'étanchéité du circuit du caloporteur.

[0117] La solution 30, et notamment le mélange de sels fondus, sont préalablement purifiés avant d'être utilisés.

[0118] Le procédé de préparation d'un dispositif 10 tel que défini précédemment comprend les étapes suivantes :

[0119] - fournir un dispositif 10 comprenant une paroi 21 en acier ou en un alliage à base

- nickel comprenant du chrome, la paroi 21 étant en contact avec une solution 30 comprenant un mélange de sels de chlorures fondus,
- [0120] - plonger une pièce en titane métal dans la solution, pendant une durée suffisante pour avoir des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , le rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} étant compris entre 20/80 et 70/30,
- [0121] - éventuellement, ajouter dans la solution des ions d'un métal ayant un potentiel inférieur à la dissolution du chrome de l'alliage métallique, moyennant quoi on accélère la formation des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} .
- [0122] L'ajout de titane métal dans une solution 30 comprenant un mélange de sels de chlorures fondus conduit à l'oxydation du titane et à la formation d'ions Ti^{2+} et Ti^{3+} . En effet, par exemple, la solution de chlorures fondus $NaCl-MgCl_2-CeCl_3$ ou $NaCl-MgCl_2 - PuCl_3$ en absence de titane a un potentiel d'équilibre entre -1,2V et -1V vs Cl_2/Cl^- . Ainsi, lorsque l'on ajoute le titane, celui-ci est oxydé et le potentiel d'équilibre de la solution diminue jusqu'à se stabiliser autour de -2V vs Cl_2/Cl^- pour un rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} de 20/80.
- [0123] L'ajout d'ions en solution permet d'accélérer la formation des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} via des réactions d'oxydo-réduction. Tout élément ayant un potentiel inférieur à la dissolution du chrome de l'alliage métallique pourra être utilisé. De préférence, on peut utiliser du chrome, de l'aluminium, ou du zirconium.
- [0124] La durée pendant laquelle la pièce en titane est plongée dans la solution dépend de plusieurs paramètres, et notamment de la surface de la partie immergée de la pièce en titane, du volume de solution, de l'agitation, des vitesses de circulation, etc. L'homme du métier choisira la durée en fonction du dimensionnement du dispositif et de manière à avoir le rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} recherché. Par exemple, une durée suffisante peut être une durée de 1h à 10h.
- [0125] Nous allons maintenant décrire plus en détail un procédé de mesure du rapport Ti^{3+} / Ti^{2+} dans un dispositif 10 tel que défini précédemment.
- [0126] Le procédé de mesure comprend les étapes suivantes :
- [0127] - fournir un dispositif 10 comprenant une paroi 21 en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome, la paroi 21 étant en contact avec une solution 30 comprenant un mélange de sels de chlorures fondus, des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} ,
- [0128] - réaliser une voltammétrie à vague carrée dans la solution pour obtenir des courbes de réduction et d'oxydation représentant le courant différentiel en fonction du potentiel,
- [0129] - déterminer la proportion des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , en intégrant l'aire sous les courbes de réduction et d'oxydation.
- [0130] Connaissant le rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} , et à partir de la loi de Nernst, il est possible de calculer le potentiel de la solution 30. Le potentiel standard apparent intégrant les coef-

ficients d'activité été évalué à $-1,89\text{V}$ vs Cl/Cl_2 .

- [0131] Ce procédé de mesure est particulièrement, avantageux, car à partir de l'allure des courbes, il est possible de déterminer rapidement et simplement dans quel cas on se situe. En effet, lorsque la courbe d'oxydation montre une gaussienne presque complète, la teneur en Ti^{2+} est largement supérieure à 50%. A un ratio 50/50, la courbe d'oxydation commence au pic et ne fait apparaître que la partie de droite de la gaussienne. Il en va de même pour la partie en réduction.
- [0132] Nous allons maintenant décrire un procédé de mesure du potentiel d'une solution 30 de sels fondus.
- [0133] Le procédé de mesure comprend les étapes successives suivantes :
- [0134] a) plonger une anode, une cathode et une électrode de référence dans la solution 30 comprenant un mélange de sels de chlorures fondus, et éventuellement des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , le mélange de sels fondus comprenant au moins MgCl_2 ,
- [0135] b) mesurer le potentiel E_1 entre la cathode et la référence à courant nul ou quasi-nul,
- [0136] c) imposer un courant entre l'anode et la cathode, pour déposer du magnésium métallique sur la cathode,
- [0137] d) mesurer le potentiel E_2 entre la référence et la cathode à courant nul, moyennant quoi on obtient la valeur du couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$,
- [0138] e) calculer le potentiel de la solution E_{sol} selon $E_{\text{sol}} = E_2 - E_1$.
- [0139] Les électrodes sont, avantageusement, en un même matériau ne s'oxydant pas dans la solution. Les électrodes (anodes et cathodes) sont, avantageusement, en tungstène.
- [0140] L'électrode de référence est, avantageusement, un fil métallique ne s'oxydant pas dans la solution : cette électrode est dite électrode dynamique ou électrode éphémère. De préférence, on choisira une électrode de référence en molybdène ou encore plus préférentiellement une électrode en tungstène.
- [0141] Lors de l'étape b), le potentiel entre la cathode et la référence est mesuré dans la solution 30 à courant nul. Le potentiel est quasi-nul (typiquement inférieur à 50 mV, notamment inférieur à 5 mV) puisque les électrodes sont en un même conducteur métallique.
- [0142] Avant l'étape c), il est également possible de mesurer le potentiel entre l'anode et la référence à courant nul. Le potentiel sera également quasi-nul.
- [0143] Lors de l'étape c), une impulsion de courant constant est appliquée, par exemple pendant une durée comprise entre 5 s et 20 s, par exemple 10s. Lors de cette étape, le potentiel de la cathode se fixe sur celui de la réduction du Mg^{2+} en magnésium métal, tandis que celui de l'anode évolue vers le potentiel d'oxydation des chlorures en dichlore gazeux. De préférence, le rapport des surfaces anode/cathode est compris entre 1 et 3, idéalement 2, et J_{cat} est compris entre $0,05 \text{ A/cm}^2$ et $0,8 \text{ A/cm}^2$.
- [0144] Lors de l'étape d), les potentiels de l'anode et de la cathode sont mesurés dans la

solution 30 à courant nul par rapport à la référence. Le potentiel de la cathode prend temporairement la valeur du couple électrochimique Mg^{2+}/Mg^0 .

- [0145] Le potentiel de la cathode après l'impulsion ne dépend pas du courant appliqué. D'après la loi de Nernst, il ne dépend que de la concentration en Mg^{2+} . Cependant, en raison de la forte concentration en Mg^{2+} dans la solution (terme en logarithme), le potentiel de la cathode est également peu dépendant des variations de la concentration en Mg^{2+} .
- [0146] Le temps durant lequel le potentiel du couple Mg^{2+}/Mg^0 peut être observé est dépendant du courant appliqué : plus le courant est grand, plus la quantité de Mg métal déposée est importante et plus longtemps le potentiel du couple Mg^{2+}/Mg^0 peut être utilisé comme valeur de référence.
- [0147] Lors de l'étape e), le potentiel de la solution 30 est obtenu en comparant les valeurs des potentiels entre l'étape b) et l'étape d) lorsque le magnésium est encore présent sur la cathode.
- [0148] Dans le cas d'un mélange ternaire de sels fondus comprenant $PuCl_3$, on formera du plutonium à la place du magnésium. A l'étape c), on déposera du plutonium métallique sur la cathode et à l'étape d), on obtient la valeur du couple Pu^{3+}/Pu^0 .
- [0149] Exemples illustratifs et non limitatifs d'un mode de réalisation :
- [0150] **Etude de la dissolution anodique du chrome, du fer et du nickel :**
- [0151] La dissolution anodique du chrome, du fer et du nickel a en premier lieu été étudiée dans une solution de $NaCl-MgCl_2-CeCl_3$ (57/30/13) à $600^\circ C$. Ce sel est utilisé comme simulant pour le convertisseur d'actinide ($NaCl-MgCl_2-PuCl_3$).
- [0152] Les voltammogrammes obtenus pour ces métaux sont présentés sur la [Fig.2]. Plusieurs remarques peuvent être faites en comparant les tracés intensités-potentiels obtenus avec les différents métaux :
- [0153] - le tungstène est le matériau qui résiste le mieux à l'oxydation, sa borne anodique est l'oxydation des chlorures en dichlore et sa limite cathodique est la réduction de Mg^{2+} en magnésium métal,
- [0154] - les potentiels de dissolution du chrome, du fer et du nickel confirment que le chrome est l'élément le moins stable (potentiel le plus négatif) suivi du fer et du nickel, ce qui est en accord avec la séquence prévue par la thermodynamique des corps purs,
- [0155] - il existe un large domaine de potentiel (noté Z sur la [Fig.2]) entre -1,75 et -2,75 V vs $E(Cl_2/Cl^-)$ où un contrôle redox efficace peut être opéré pour limiter la dissolution des aciers.
- [0156] La difficulté est donc, non seulement, de pouvoir obtenir ce domaine de potentiel dans une solution hautement corrosive et fonctionnant généralement à haute température (typiquement supérieure à $450^\circ C$, voire même supérieure à $550^\circ C$ et encore plus préférentiellement entre $600^\circ C$ et $700^\circ C$), mais aussi de pouvoir le contrôler et le

maintenir.

[0157] **Etude du couple électrochimique tampon Ti^{3+}/Ti^{2+} :**

[0158] Le titane a été étudié dans une solution de sels fondus $NaCl-MgCl_2-CeCl_3$ à $600^\circ C$.

[0159] Le titane peut, en fonction du potentiel de la solution, être métallique, ou dissous dans le sel sous la forme de complexes divalent, trivalent et tétravalent ([Fig.3]).

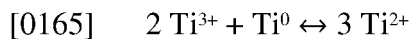
[0160] La vague observée avant le mur du dichlore correspond à l'oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} . La vague de réduction vers $-1,6$ V correspond à la réduction de Ti^{3+} en Ti^{2+} .

[0161] Le pic de réduction de Ti^{2+} en titane métallique est observé vers $-2,35$ V, il est associé à son pic d'oxydation fin caractéristique de la dissolution du métal électrodéposé.

[0162] Le potentiel d'équilibre d'une solution de chlorures d'alcalin et alcalino-terreux fondus en absence de titane se situe entre -1 et $-1,2$ V.

[0163] En présence de Ti métal, Ti^{3+} est réduit en Ti^{2+} .

[0164] Les ions Ti^{3+} et Ti^{2+} sont stables et coexistent alors dans la solution selon l'équilibre :



[0166] Le contrôle du potentiel est assuré dans ce cas par le couple Ti^{3+}/Ti^{2+} .

[0167] La présence de titane métallique conduit à la diminution du potentiel de la solution jusqu'à une valeur stable se situant vers -2 V ([Fig.4]).

[0168] Une fois la réduction du Ti^{3+} en Ti^{2+} obtenue, la plaque métallique de titane est retirée de la solution et le potentiel d'équilibre de la solution est mesuré en fonction du temps : il remonte très lentement et linéairement jusqu'à atteindre sa valeur d'origine avant la phase de réduction au bout de plusieurs centaines d'heures ([Fig.5]).

[0169] La loi de Nernst a ensuite été vérifiée en utilisant la technique électro-analytique de la voltammétrie à vague carrée (SWV pour « Square Wave Voltammetry ») pour déterminer les proportions de Ti^{3+} et Ti^{2+} en fonction du temps dans la solution de sels fondus. La proportion des deux espèces est estimée en intégrant les aires sous les courbes de réduction du Ti^{3+} en Ti^{2+} et d'oxydation du Ti^{2+} en Ti^{3+} mesurées régulièrement dans le temps après le retrait de la plaque de titane ([Fig.6]). La courbe avec des croix sur la [Fig.6] représente une solution où le titane est présent à plus de 90% sous la forme Ti^{2+} , tandis que l'autre courbe présente un mélange 50/50% de Ti^{2+} et Ti^{3+} .

[0170] L'évolution du potentiel en fonction du logarithme du rapport des concentrations de Ti^{3+} et Ti^{2+} obtenue par SWV est linéaire conformément à la loi de Nernst ([Fig.7]). La pente expérimentale (RT/nF) est de $0,078$ soit un nombre d'électron de $0,97$ correspondant bien à la transition électronique Ti^{3+}/Ti^{2+} . La vérification de la loi de Nernst permet de conclure que le potentiel de la solution est effectivement contrôlé par la présence conjointe dans la solution de sels fondus de titane divalent et trivalent.

[0171] Le potentiel le plus négatif correspond à un ratio Ti^{3+}/Ti^{2+} de 20%/80%, le potentiel

le plus élevé un ratio de 70%/30%.

[0172] **Immersion d'acier 316L dans NaCl-MgCl₂-CeCl₃ sans contrôle redox pendant une semaine :**

[0173] L'immersion d'une plaque d'acier 316L a été réalisée dans NaCl-MgCl₂-CeCl₃ sans contrôle redox du potentiel de la solution pendant une semaine (soit 168 heures) à 600°C. La plaque est maintenue dans la solution par un fil en molybdène, le contact molybdène-matériau est maintenu hors du sel fondu. Les essais sont réalisés en boîte à gant inertée sous argon, le sel fondu est dans un creuset en alumine, lui-même placé à l'intérieur d'une cellule en quartz étanche balayée par de l'argon de haute pureté (Alphagaz2).

[0174] Après immersion d'une semaine, la partie immergée de l'échantillon est tronçonnée et analysée par MEB-EDX ([Fig.8]). L'analyse de la coupe montre un profil classique de corrosion dans ces milieux :

[0175] - Corrosion intergranulaire,

[0176] - Profondeur attaquée d'environ 100µm,

[0177] - Au-delà de cette profondeur la composition massique de l'acier 316 est retrouvée.

[0178] L'analyse EDX correspondante confirme la perte de Cr et Fe.

[0179] **Immersion d'acier 316L et d'Inconel® 625 dans NaCl-MgCl₂-CeCl₃ avec contrôle redox par le couple Ti³⁺/Ti²⁺ pendant une semaine :**

[0180] Les immersions de plaques d'acier 316L ou d'Inconel® 625 ont été réalisées dans NaCl-MgCl₂-CeCl₃ contenant le couple Ti³⁺/Ti²⁺ à 600°C pendant une semaine (168 heures) et un mois (720 heures). Le potentiel de la solution a été au préalable ajusté par immersion d'une plaque de titane métallique afin d'obtenir le titane en solution majoritairement sous la forme Ti²⁺ (~80% de Ti²⁺ et 20% de Ti³⁺). Le potentiel obtenu d'environ -2 V vs Cl₂/Cl⁻ est suffisamment négatif pour empêcher la dissolution du chrome observée vers -1,75 V vs Cl₂/Cl⁻.

[0181] Le cliché MEB de l'échantillon 316 L après immersion pendant 168h avec contrôle redox révèle que l'acier 316L a été protégé pendant cet essai ([Fig.9]). La présence de dépôts est observée à la surface de l'échantillon.

[0182] L'analyse EDX indique une attaque du matériau sur 1 à 2 µm à l'interface sel fondu/métal ([Fig.10]). Cette couche est riche en Ti. On retrouve également du molybdène, provenant certainement d'une contamination des électrodes de mesure.

[0183] Les observations de l'échantillon d'Inconel® 625 après immersion sont semblables à celles faites pour l'acier 316L. Le coupon n'est pas corrodé ou peu corrodé ([Fig.11]).

[0184] L'analyse EDX ([Fig.12]) montre également un dépôt de titane et d'aluminium (pollution provenant du creuset en alumine) alliés au nickel. L'épaisseur de la couche est légèrement supérieure (~3-4 µm) à celle observée sur l'acier 316 (~2 µm).

[0185] Dans les conditions réductrices imposées par le tampon redox Ti³⁺/Ti²⁺, le dépôt de

métaux à la surface semble facilité avec l'Inconel®. En effet, ce matériau étant plus riche en nickel peut former de nombreux alliages dans ces gammes de température.

[0186] **Immersion 316L et d'Inconel® 625 dans NaCl-MgCl₂-CeCl₃ avec contrôle redox par le couple Ti³⁺/Ti²⁺ pendant un mois (720 h) :**

[0187] Une plaque d'acier 316L a été immergée à 600°C pendant un mois. L'échantillon est découpé afin de pouvoir caractériser une partie immergée et une partie positionnée au-dessus du sel. Comme précédemment, l'échantillon est peu attaqué. Une fine couche de Ti en extrême périphérie de l'échantillon peut être observée. La comparaison des parties immergée et non immergée de l'échantillon ne montre pas de corrosion plus accentuée dans la partie immergée et permet d'écarter une corrosion uniforme de l'échantillon dans la partie au contact de la solution.

[0188] L'analyse EDX de la périphérie de l'échantillon confirme que, comme précédemment, l'échantillon est attaqué sur ~2 µm avec une perte du chrome, du fer et du nickel et un enrichissement en titane. Cette épaisseur de corrosion, identique pour les immersions d'une semaine et d'un mois, semble montrer que la couche de corrosion ne croît pas dans le temps.

[0189] Après immersion de la plaque d'Inconel® 625 à 600°C pendant un mois, l'échantillon est peu corrodé et une couche de Ti allié au nickel dans les échantillons d'Inconel® 625 se forme en périphérie de l'échantillon. L'épaisseur de la couche de corrosion est d'environ 3 µm comme dans l'essai d'une semaine, ce qui tend à montrer que la corrosion progresse peu dans le temps, comme pour l'acier 316.

Mesure du potentiel de la solution :

[0190] La maîtrise de la corrosion reposant sur l'utilisation d'un couple tampon adapté est efficace mais nécessite de disposer d'une méthode de mesure du potentiel chimique de la solution. Une technique électrochimique a été développée pour assurer le suivi du potentiel chimique de la solution. Elle est basée sur le principe d'une électrode de référence dite dynamique. La méthode consiste à créer par une impulsion de courant un dépôt métallique sur un conducteur électrique inerte (tungstène ou molybdène par exemple). Dans un sel contenant une large proportion de MgCl₂ comme NaCl-MgCl₂, KCl-MgCl₂, NaCl-KCl-MgCl₂, le passage du courant conduit à la production de magnésium métallique sur la cathode. Lorsque le courant est stoppé, le potentiel de la cathode prend celui de la loi de Nernst pour le couple Mg²⁺/Mg⁰ et constitue alors une électrode de référence générée *in situ* dans le milieu salin. La valeur du potentiel de cette électrode de référence est stable suffisamment longtemps pour servir d'électrode de référence, la valeur est également particulièrement reproductible en raison de la forte teneur en MgCl₂.

[0191] Pour réaliser la mesure, un montage à trois électrodes est utilisé. La cathode et l'anode sont en tungstène et l'électrode de quasi-référence est en molybdène ou de

préférence en tungstène.

[0192] La méthode comprend trois phases distinctes :

[0193] - phase 1 : Mesure du potentiel à courant nul entre les deux électrodes (anode vs référence et cathode vs. référence),

[0194] - phase 2 : Imposition d'un courant sur une période brève (< 10 s)

[0195] - phase 3 : Mesure du potentiel à courant nul entre les deux électrodes (anode vs référence et cathode vs. référence).

[0196] Ces trois phases sont illustrées sur la [Fig.13]. La solution utilisée est une solution de NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600 °C. E_a représente le potentiel anodique et E_c représente le potentiel cathodique. Durant la phase 1 (notée 1 sur le graphique), les potentiels de l'anode et de la cathode sont mesurés à courant nul par rapport à la référence, les valeurs sont proches de zéro (< 50 mV). Durant la phase 2 (notée 2 sur le graphique), une impulsion de courant constant de 10s est appliquée, le potentiel de la cathode se fixe sur celui de la réduction du Mg²⁺ en magnésium métal, tandis que celui de l'anode va se fixer à l'oxydation des chlorures en dichlore gazeux. Plusieurs courants (20 mA, 40 mA et 60 mA) ont été testés. Durant la phase 3 (notée 3 sur le graphique), les potentiels de l'anode et de la cathode sont mesurés à courant nul. Le potentiel de la cathode prend temporairement la valeur du couple électrochimique Mg²⁺/Mg⁰ avant de retourner à sa valeur d'origine. Le potentiel de l'anode après l'arrêt du courant revient rapidement à son potentiel de départ.

[0197] Le potentiel de la cathode après l'impulsion ne dépend pas du courant appliqué comme montré sur la [Fig.13], il ne dépend d'après la loi de Nernst que de la concentration en Mg²⁺, il est également peu dépendant des variations de la concentration en Mg²⁺ en raison de sa forte concentration dans la solution (terme en logarithme). Le temps durant lequel le potentiel du couple Mg²⁺/Mg⁰ peut être observé est dépendant du courant appliqué, plus le courant est grand, plus la quantité de Mg métal déposée est importante et plus longtemps le potentiel du couple Mg²⁺/Mg⁰ peut être utilisé comme valeur de référence.

[0198] La mesure du potentiel de la solution est obtenue en comparant les valeurs des potentiels entre la phase 1 (proche de 0) et la phase 2 (lorsque le couple Mg²⁺/Mg⁰ est stable). Dans le cas présenté dans la [Fig.13], la mesure du potentiel est d'environ -1,5 V, ceci indique que le potentiel de l'électrode de tungstène dans le sel fondu est supérieur de 1,5 V à celui de l'électrode de référence dynamique Mg²⁺/Mg⁰.

[0199] Cette méthode a été répétée dans une solution de NaCl-MgCl₂-CeCl₃ comprenant le couple tampon Ti³⁺/Ti²⁺ à 600 °C ([Fig.14]). Les caractéristiques des courbes obtenues sont identiques à celles de la [Fig.13], la différence majeure réside dans la valeur de la mesure du potentiel de la solution de sels fondus : le potentiel des sels fondus contenant le titane n'est plus supérieur que d'environ 0,5 V à celui de l'électrode

dynamique $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$. La présence de titane dans la solution abaisse donc son potentiel d'environ 1 V permettant ainsi d'amener le potentiel de la solution et donc des matériaux conducteurs électriques qui s'y trouvent dans un domaine d'immunité qui limite fortement la corrosion des métaux.

[0200] Le caractère oxydant des bains de sels fondus a tendance à convertir dans le temps l'espèce réduite du couple tampon redox Ti^{2+} en Ti^{3+} . En conséquence, le potentiel du sel selon la loi de Nernst a tendance à augmenter dans le temps. La mesure proposée permet de détecter cette augmentation du potentiel. Le potentiel de la solution peut être abaissé en quelques heures en trempant dans la solution du titane métallique afin de convertir le Ti^{3+} en Ti^{2+} .

Revendications

- [Revendication 1] Dispositif (10) comprenant :
- un élément (20) configuré pour contenir ou faire circuler une solution, l'élément (20) ayant une paroi (21) en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome,
 - une solution (30), en contact avec la paroi (21), comprenant un mélange de sels de chlorures fondus, caractérisé en ce que la solution comprend en outre des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , le rapport de concentration Ti^{3+}/Ti^{2+} étant compris entre 20/80 et 70/30.
- [Revendication 2] Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément (20) est un circuit primaire de réacteur de fission nucléaire ou un circuit secondaire d'un réacteur de fission nucléaire.
- [Revendication 3] Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément (20) est un réservoir ou un circuit fluide d'une centrale solaire à concentration.
- [Revendication 4] Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'élément (20) est un circuit secondaire d'un réacteur de fission nucléaire, un réservoir ou un circuit fluide d'une centrale solaire à concentration et en ce que le mélange de sels de chlorures fondus est un mélange binaire ou ternaire obtenu à partir des chlorures fondus choisis parmi LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ et $BaCl_2$.
- [Revendication 5] Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange de sels de chlorures fondus est un mélange NaCl- $MgCl_2$, KCl- $MgCl_2$ ou NaCl-KCl- $MgCl_2$.
- [Revendication 6] Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'élément (20) est un circuit primaire de réacteur de fission nucléaire et en ce que le mélange de sels de chlorures fondus comprend au moins un chlorure d'actinide.
- [Revendication 7] Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange de sels de chlorures fondus est un mélange NaCl- $MgCl_2$ - $PuCl_3$ ou NaCl- $MgCl_2$ - $PuCl_3$ - $AmCl_3$.
- [Revendication 8] Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution (30) est à une température comprise entre 450°C et 700°C et de préférence entre 550°C et 650°C.
- [Revendication 9] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la paroi (21) est en acier inoxydable, par exemple en

acier 316L, ou en un alliage nickel-chrome-molybdène, par exemple NiCr22Mo9Nb.

- [Revendication 10] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} est compris entre 30/70 et 50/50.
- [Revendication 11] Procédé de préparation d'un dispositif (10) tel que défini dans l'une des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :
- fournir un dispositif (10) comprenant un élément (20) configuré pour contenir ou faire circuler une solution, l'élément (21) ayant une paroi (21) en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome, et une solution (30), en contact avec la paroi (21), comprenant un mélange de sels de chlorures fondus,
 - plonger du titane métal dans la solution (30), pendant une durée suffisante pour avoir des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , le rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} étant compris entre 20/80 et 70/30,
 - éventuellement, ajouter dans la solution (30) des ions d'un métal ayant un potentiel inférieur à la dissolution du chrome de l'alliage métallique, moyennant quoi on accélère la formation des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} .
- [Revendication 12] Procédé de mesure du potentiel d'une solution (30) d'un dispositif (10) tel que défini dans l'une des revendications 1 à 10, le procédé de mesure comprenant les étapes successives suivantes :
- fournir un dispositif (10) comprenant un élément (20) configuré pour contenir ou faire circuler une solution (30), l'élément (21) ayant une paroi (21) en acier ou en un alliage à base nickel comprenant du chrome, et une solution (30), en contact avec la paroi (21), la solution (30) comprenant un mélange de sels de chlorures fondus, des ions Ti^{2+} et des ions Ti^{3+} , le rapport Ti^{3+}/Ti^{2+} étant compris entre 20/80 et 70/30, le mélange de sels fondus comprenant au moins $MgCl_2$, et éventuellement $PuCl_3$,
 - plonger une anode, une cathode et une électrode de référence dans la solution (30), l'anode, la cathode et l'électrode de référence étant en un même matériau, avantageusement du tungstène,
 - mesurer le potentiel E_1 entre la cathode et la référence à courant nul ou quasi-nul,
 - imposer un courant entre l'anode et la cathode, pour déposer du magnésium métallique sur la cathode, ou pour déposer du plutonium métallique sur la cathode le cas échéant,
 - mesurer le potentiel E_2 entre la cathode et la référence à courant nul, moyennant quoi on obtient la valeur du couple Mg^{2+}/Mg^0 ou Pu^{3+}/Pu^0 , le

cas échéant,

- calculer le potentiel de la solution E_{sol} selon $E_{\text{sol}} = E_2 - E_1$.

[Fig. 1]

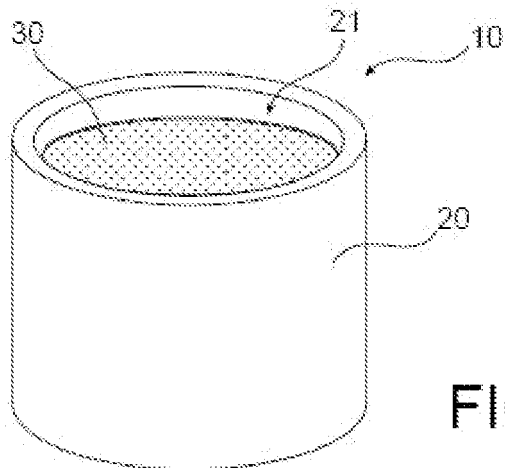
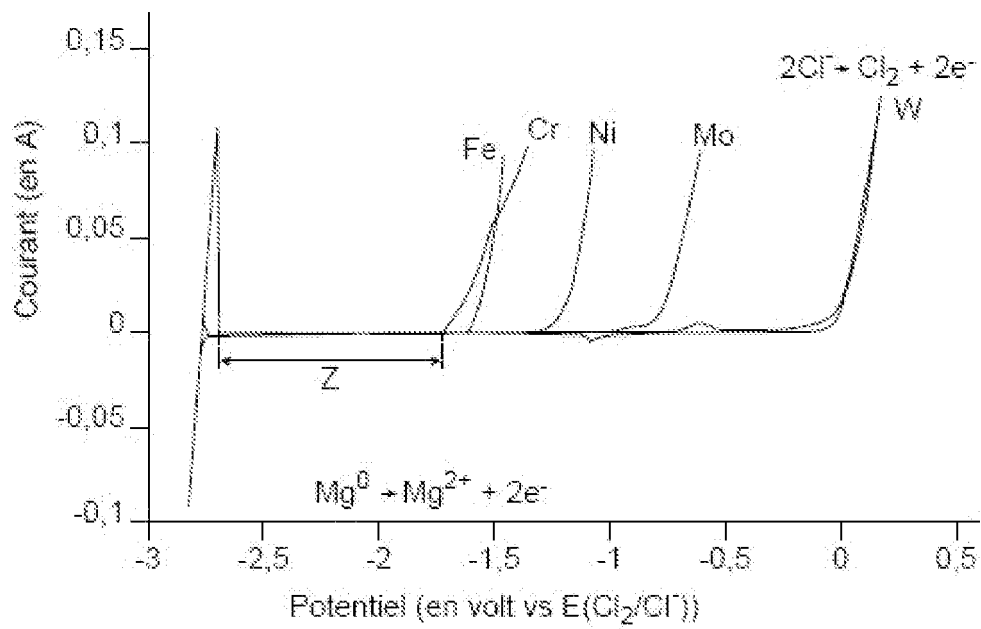


FIG. 1

[Fig. 2]



[Fig. 3]

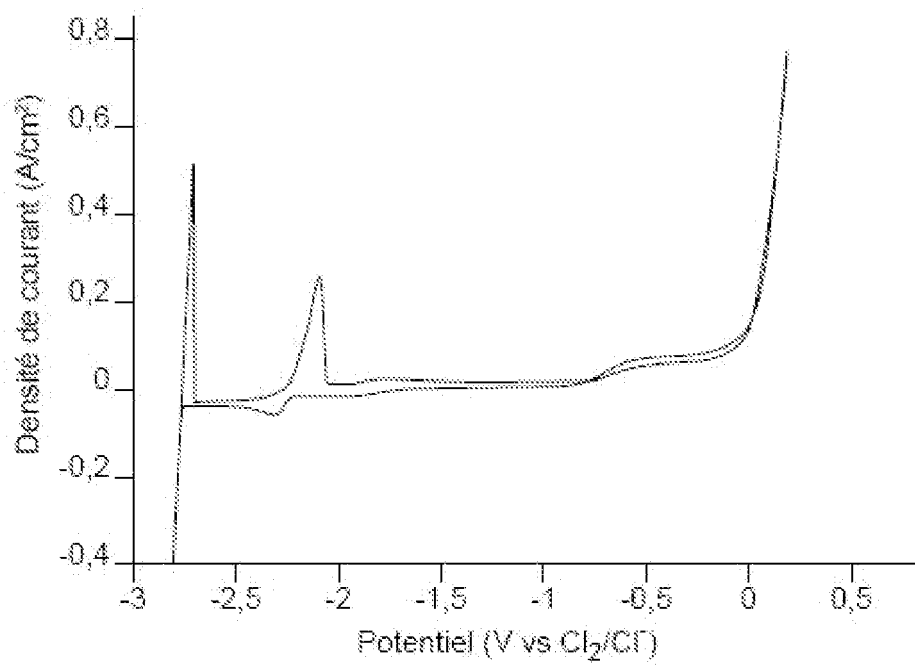


FIG. 3

[Fig. 4]

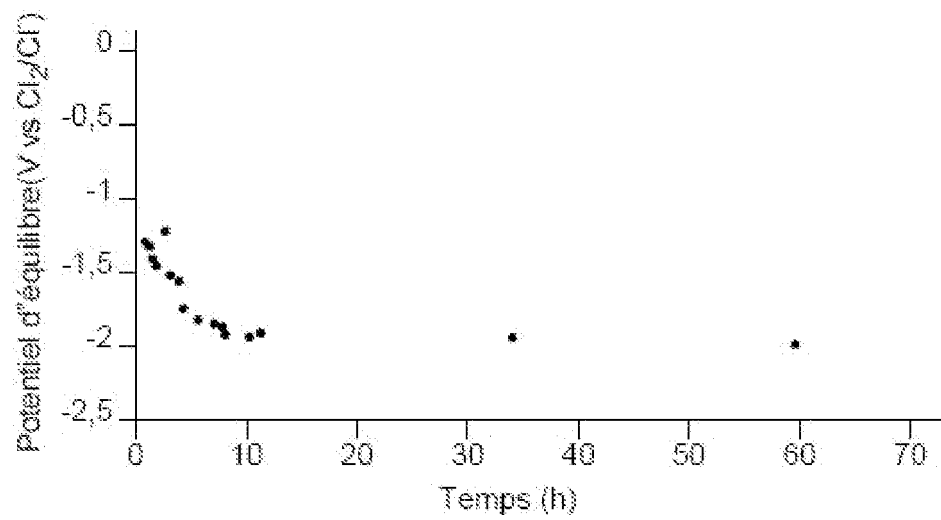


FIG. 4

[Fig. 5]

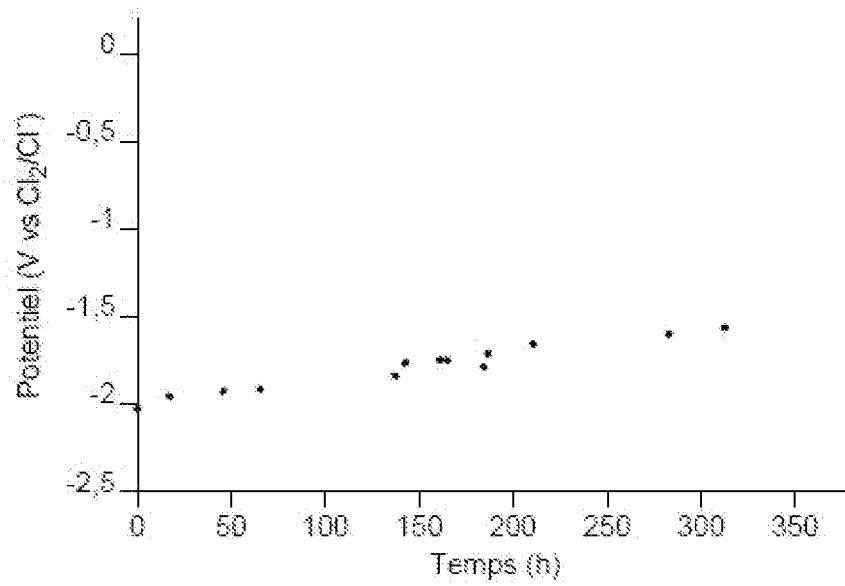


FIG. 5

[Fig. 6]

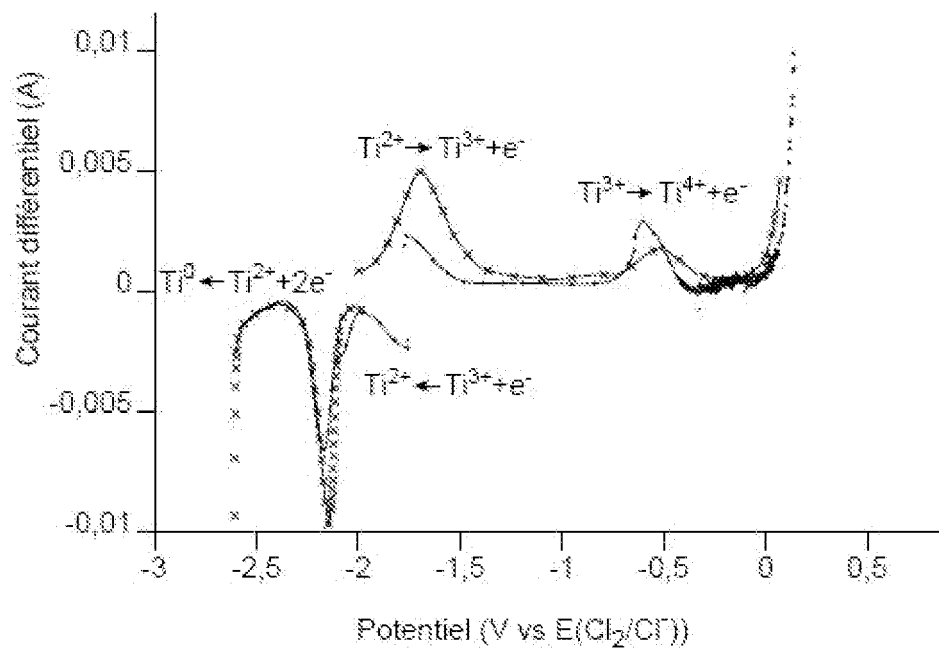


FIG. 6

[Fig. 7]

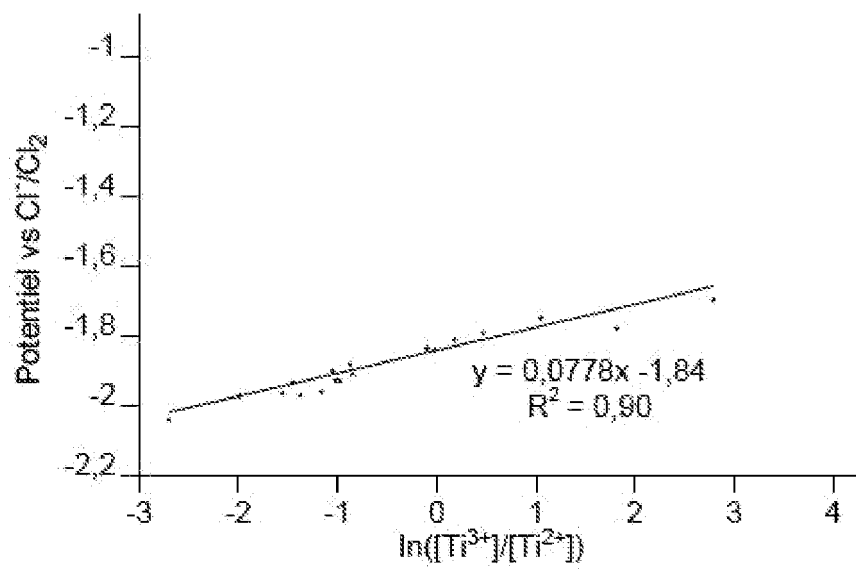


FIG. 7

[Fig. 8]

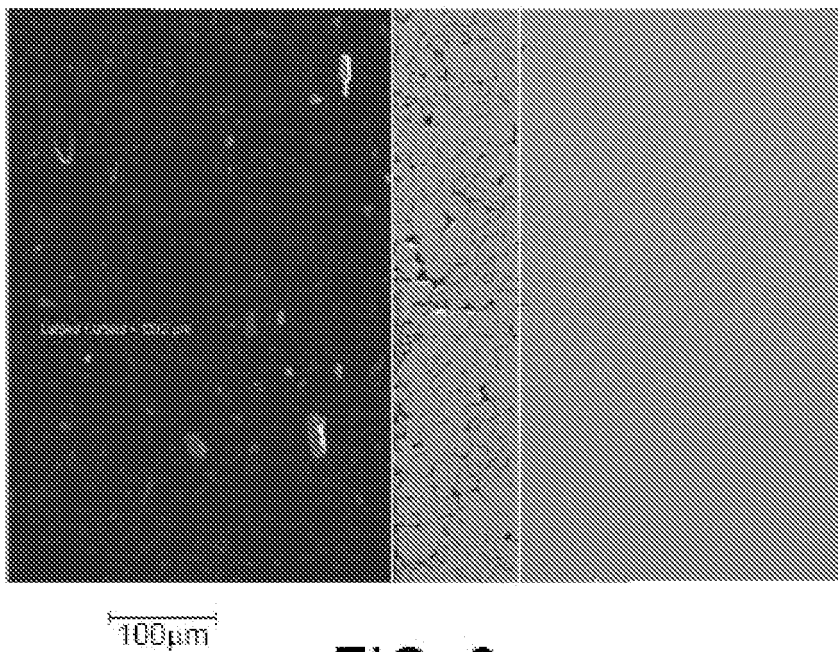


FIG. 8

[Fig. 9]

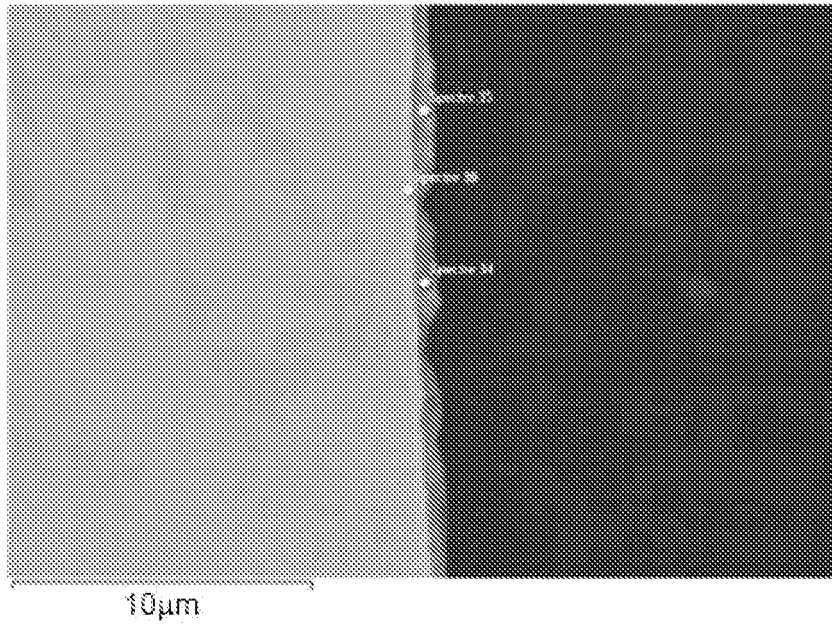


FIG. 9

[Fig. 10]

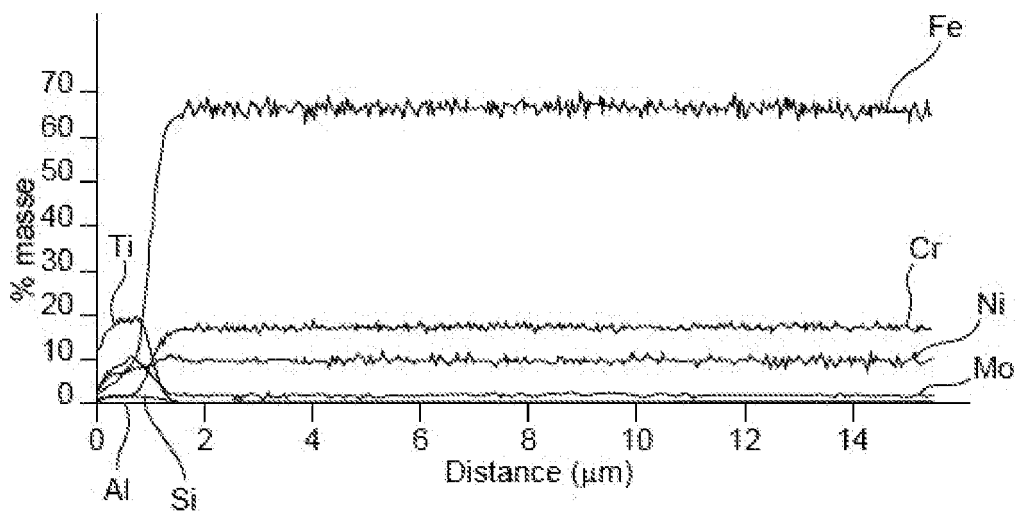


FIG. 10

[Fig. 11]

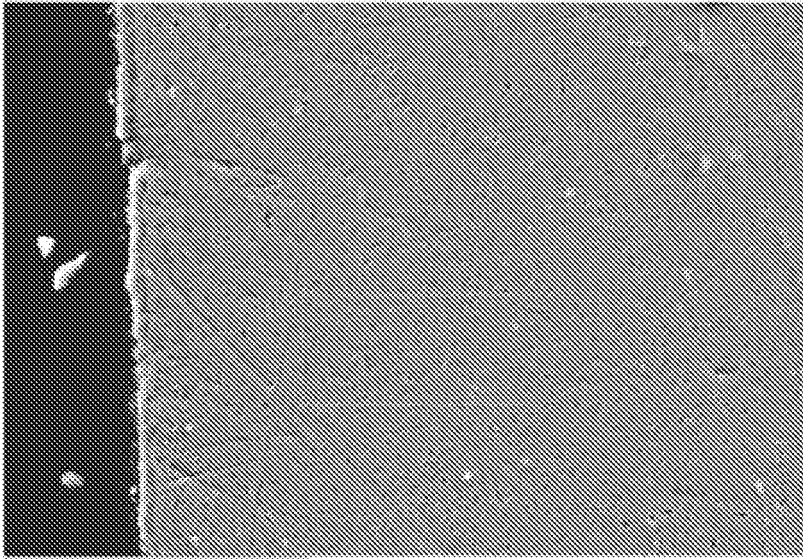


FIG. 11

[Fig. 12]

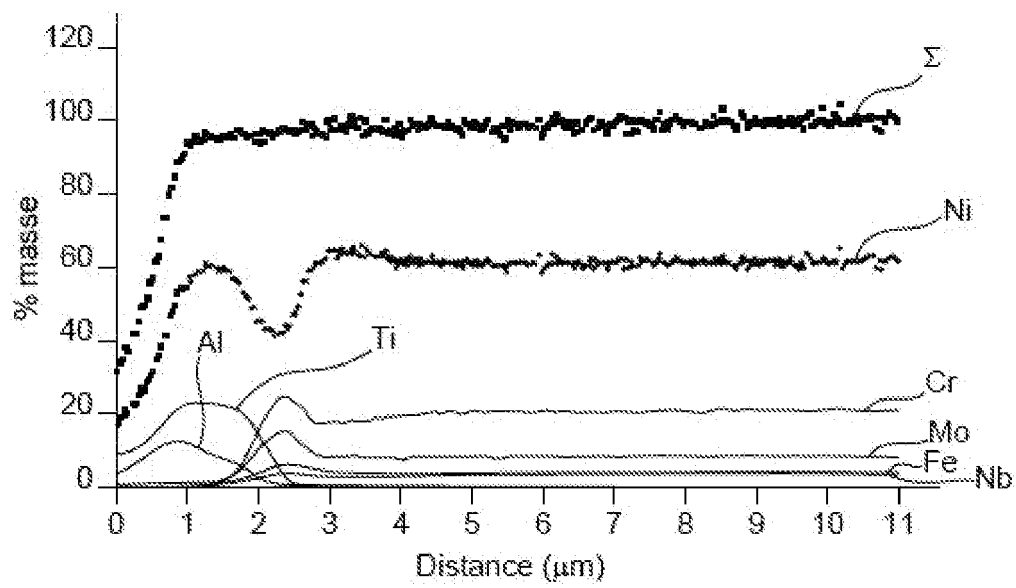


FIG. 12

[Fig. 13]

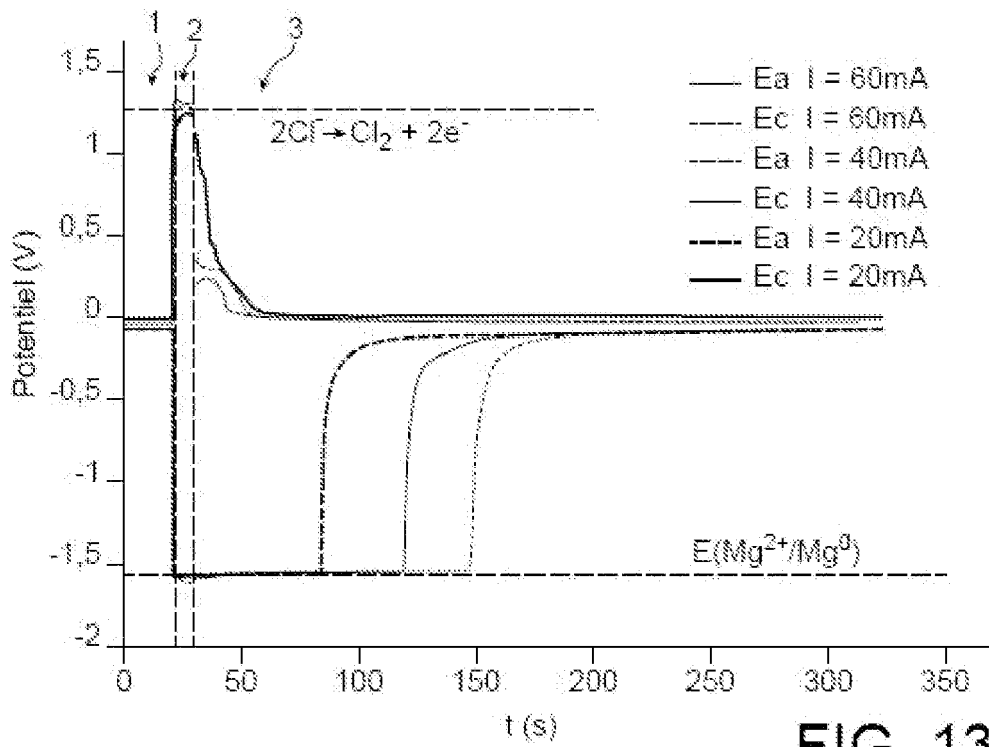


FIG. 13

[Fig. 14]

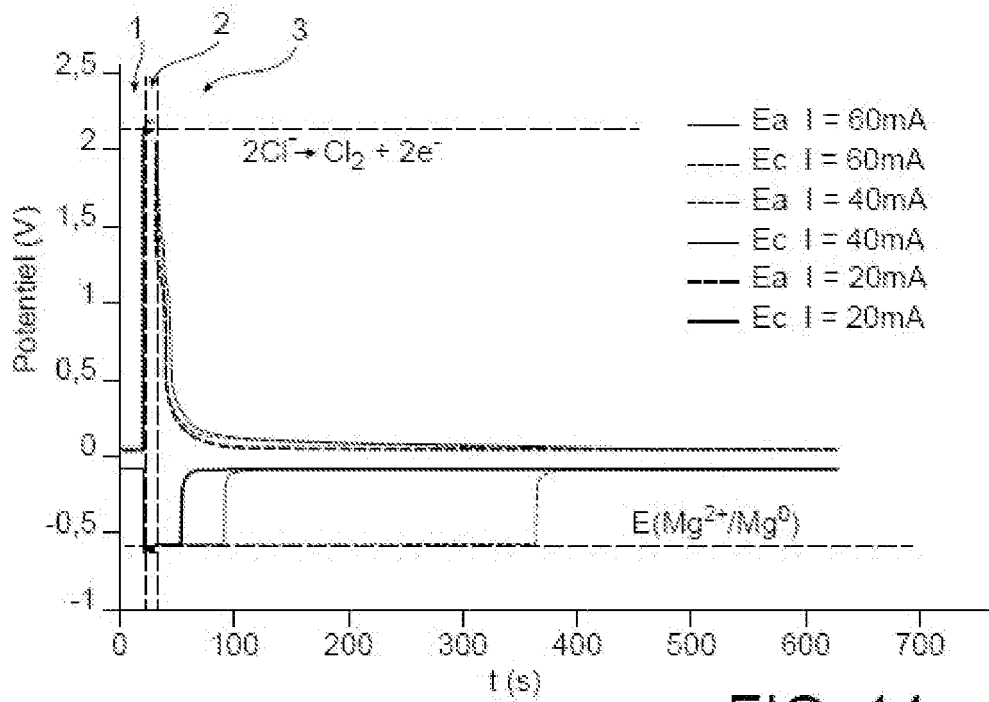


FIG. 14

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

WO 2015/140495 A1 (SCOTT IAN RICHARD [GB])
24 septembre 2015 (2015-09-24)

CN 108 956 744 B (SHANGHAI INST APPLIED
PHYSICS CAS) 31 juillet 2020 (2020-07-31)

CN 105 420 737 B (SHANGHAI INST APPLIED
PHYSICS CAS) 6 septembre 2019 (2019-09-06)

CN 111 141 670 A (SHANGHAI INST APPLIED
PHYSICS CAS) 12 mai 2020 (2020-05-12)

CN 103 776 180 B (UNIV XI AN SCI &
TECHNOLOGY) 5 août 2015 (2015-08-05)

US 2017/294241 A1 (DODSON ANDREW MCCALL
[US] ET AL) 12 octobre 2017 (2017-10-12)

US 2020/291505 A1 (DEODESHMUKH VINAY [US]
ET AL) 17 septembre 2020 (2020-09-17)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT