(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 142 004***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 11865**

(51) Int Cl[8] : ***G 01 N 17/04*** *(2023.01), G 21 C 17/017*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 15.11.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 17.05.24 Bulletin 24/20.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *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 à caractère industriel et commercial* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** SCHEERS Emilie, GRUET Nathalie, GENEVE Olivier et SCORSONE Emmanuel.

(73) **Titulaire(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public à caractère industriel et commercial.

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet NONY.

(54) Capteur de corrosion pour milieu acide nitrique, Dispositif de mesure de corrosion et Installation associés.

(57) Capteur de corrosion pour milieu acide nitrique, Dispositif de mesure de corrosion et Installation associés.

L'invention concerne capteur de corrosion (1) comprenant :- un corps (2) en matériau(x) résistant(s) au milieu acide, comprenant des évidements (20),- une électrode de travail (3), comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s),- une électrode de référence (4), comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide;- une contre-électrode (5), comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide, destinée à fournir un circuit électrique avec l'électrode de travail ;- trois joints d'étanchéité (6) en matériau(x) isolant(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide, chacun des joints d'étanchéité (6) étant logé dans un évidement du corps en entourant de manière étanche une des électrodes tout en laissant apparentes leurs surfaces de contact,le capteur de corrosion étant configuré pour mesurer l'impédance du circuit électrique par application d'un potentiel électrique sur l'électrode de travail.

Figure pour l'abrégé : Fig. 1

FR 3 142 004 - A1

Description

Titre de l'invention : Capteur de corrosion pour milieu acide nitrique, Dispositif de mesure de corrosion et Installation associés.

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine des capteurs de corrosion, en particulier en milieu acide fort, tel qu'un milieu acide nitrique.

[0002] La présente invention concerne notamment un capteur de corrosion pour milieu acide nitrique chaud et concentré, c'est-à-dire un milieu aqueux où la température est comprise entre 20 °C et 135 °C et comprenant une concentration d'acide nitrique comprise entre 2 et 5 mol/L.

[0003] La présente invention ne se limite pas uniquement aux applications en milieu acide nitrique et peut être envisageable pour d'autres types de milieux acides ou dans des milieux neutres, tels que ceux rencontré dans les eaux usées.

Technique antérieure

[0004] Dans de nombreuses applications et installations en milieux corrosifs, le suivi de la corrosion d'éléments immergés est primordial, notamment pour surveiller le vieillissement des installations.

[0005] Pour certaines installations, telle qu'une usine de traitement de combustibles nucléaires, le suivi de la corrosion se fait généralement par une mesure par ultrasons et/ou qui repose sur des modèles prédictifs.

[0006] Cependant, la mise en œuvre de la mesure par ultrasons nécessite l'arrêt de l'installation et ne permet pas de suivre la corrosion dans certains endroits de l'installation. En effet, le suivi de la corrosion par mesure ultrasons suppose la connaissance de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans le matériau suivi, afin de déterminer l'épaisseur rémanente. Cette méthode échographique de suivi de la corrosion est donc adaptée à un matériau dont la surface est suffisamment lisse et dont la corrosion est une dissolution homogène. Toutefois, pour une surface dont la rugosité est trop élevée, le bruit généré par la diffusion des ondes ultrasonores rend impossible l'analyse spectrale.

[0007] C'est pourquoi des modèles prédictifs sont mis en place. Ces modèles prédictifs sont basés sur des résultats expérimentaux obtenus en laboratoire dans des conditions de fonctionnement stables et prédéfinies. Cependant, ces modèles ne sont pas optimaux, car ils nécessitent une parfaite connaissance et maîtrise de la chimie du milieu de l'installation. De plus, ces modèles ne sont pas adaptés aux aléas pouvant survenir lors du fonctionnement de l'installation : ils ne peuvent pas prendre en considération des modifications du pouvoir corrosif du milieu de l'installation.

[0008] Par ailleurs, il existe des dispositifs pour le suivi de la corrosion qui mettent en œuvre des techniques électrochimiques. A ce jour, ces dispositifs ne sont pas adaptés aux milieux à fort pouvoir corrosif, tels que les milieux acides nitriques. En effet, ces dispositifs nécessitent l'utilisation d'une électrode de référence dont le potentiel doit rester relativement stable dans le milieu corrosif et chaud au cours du temps, et, à ce jour, cela s'avère non réalisable dans des milieux corrosifs où la température dépasse 60 °C.

[0009] Il existe donc un besoin pour un capteur de corrosion pour un suivi de la corrosion in-situ et en temps réel palliant les inconvénients précités.

[0010] En particulier, il existe un besoin pour un capteur de corrosion pour un suivi de la corrosion dans un milieu acide ou neutre, notamment un milieu acide nitrique chaud et concentré, in-situ, en temps réel et non destructif.

[0011] Le but de l'invention est de répondre, au moins en partie, à ce(s) besoin(s).

Exposé de l'invention

[0012] Pour ce faire, l'invention concerne un capteur de corrosion pour le suivi de la corrosion en un milieu acide ou neutre, le capteur de corrosion comprenant :

- un corps en matériau(x) résistant(s) au milieu acide, comprenant des évidements,
- une électrode de travail, comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) sur laquelle un potentiel électrique de mesure est destiné à être appliqué,
- une électrode de référence, comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide;
- une contre-électrode, comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide, destinée à fournir un circuit électrique avec l'électrode de travail dans le milieu acide ou neutre ;
- trois joints d'étanchéité en matériau(x) isolant(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide ou neutre, chacun des joints d'étanchéité étant logé dans un évidement du corps en entourant de manière étanche une des électrode de travail, de référence et contre-électrode tout en laissant apparentes leurs surfaces de contact,

le capteur de corrosion étant configuré pour mesurer l'impédance du circuit électrique par l'application du potentiel électrique de mesure et par-là déterminer la résistance de l'électrode de travail à la corrosion dans le milieu acide ou neutre.

[0013] L'électrode de référence présente, avantageusement, un potentiel électrique de référence stable dans un milieu acide ou neutre, notamment dans un milieu acide nitrique.

[0014] Par « milieu acide », on entend dans le sens de la présente invention un milieu liquide avec un pH inférieur à 6, notamment, le milieu acide peut être un milieu acide

fort, c'est-à-dire un milieu liquide avec un pH inférieur à 2.

[0015] De même, un « milieu neutre » est un milieu liquide avec un pH compris entre 6 et 8. Par exemple, un milieu neutre peut être constitué par des eaux usées.

[0016] Un matériau résistant à un milieu acide est tel que lorsqu'il est immergé dans ledit milieu il ne se corrode pas. Les matériaux résistants aux milieux acides peuvent être résistants aux milieux comprenant un acide fort et un solvant. Par exemple, les matériaux résistants aux milieux acides peuvent être résistants aux milieux comprenant un acide fort et un solvant, le solvant étant de l'eau et l'acide fort étant de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique. La concentration desdits acides fort peut être supérieure à 2 mol/L et/ou lesdits milieux peuvent être à une température comprise entre 20 °C et 135 °C. Par exemple, les matériaux résistants aux milieux acides peuvent être résistants à un milieu acide nitrique, voire un milieu acide nitrique chaud et concentré.

[0017] De préférence, la surface de contact de l'électrode de travail est comprise entre 0,4 mm^2 et 75 mm^2, et/ou, la surface de contact de l'électrode de référence est comprise entre 0,4 mm^2 et 75 mm^2, et/ou, la surface de contact de la contre-électrode est comprise entre 0,4 mm^2 et 75 mm^2.

[0018] De préférence, l'électrode de travail est de forme cylindrique et la surface de contact de ladite électrode est comprise dans un des disques de base du cylindre.

[0019] De préférence, le diamètre de l'électrode de travail est compris entre 1 mm et 10 mm, de préférence égal à 3 mm, et/ou la hauteur de l'électrode de travail est comprise entre 5 mm et 10 mm, de préférence égale à 8 mm.

[0020] De préférence, la surface de contact de l'électrode de travail représente entre 50 % et 95 % de l'aire du disque de base du cylindre.

[0021] De préférence, l'électrode de référence est de forme cylindrique et la surface de contact de ladite électrode est un des disques de base du cylindre.

[0022] De préférence, le diamètre de l'électrode de référence est compris entre 1 mm et 10 mm, de préférence égal à 2 mm, et/ou la hauteur de l'électrode de référence est comprise entre 5 mm et 10 mm, de préférence égale à 8 mm.

[0023] De préférence, la surface de contact de l'électrode de référence représente entre 50 % et 95% de l'aire du disque de base du cylindre.

[0024] De préférence, la contre-électrode est de forme cylindrique et la surface de contact de ladite électrode est un des disques de base du cylindre.

[0025] De préférence, le diamètre de la contre-électrode est, plus grand que celui de l'électrode de travail, et est compris entre 1 mm et 10 mm, de préférence égal à 5 mm, et/ou la hauteur de la contre-électrode est comprise entre 5 mm et 10 mm, de préférence égale à 8 mm.

[0026] De préférence, la surface de contact de la contre-électrode représente entre 50 % et 95 % de l'aire du disque de base du cylindre.

[0027] De préférence, l'électrode de référence et/ou la contre électrode sont en un métal noble tel que le platine, l'or, l'iridium ou en leurs alliages.

[0028] De préférence, le corps et/ou les joints d'étanchéité sont en polymère, de préférence en polyétheréthercétone ou en copolymère d'oléfine cyclique.

[0029] De préférence, le corps est de forme cylindrique, de préférence de diamètre compris entre 50 mm et 100 mm et/ou de hauteur comprise entre 30 mm et 100 mm, les évidements étant réalisés de sorte à laisser apparentes les surfaces de contact depuis la même base du cylindre.

[0030] De préférence, chacun des joints d'étanchéité est de forme cylindrique creuse avec un cylindre intérieur creux dans lequel l'électrode de travail, l'électrode de référence ou la contre-électrode est destinée à être sertie.

[0031] De préférence, chacun des joints d'étanchéité comprend un filetage extérieur à visser dans un des évidements taraudées du corps.

[0032] L'invention concerne également un dispositif de mesure de corrosion en un milieu acide ou neutre, comprenant :

- au moins un capteur de corrosion tel que décrit précédemment,
- un circuit électronique comprenant un analyseur de courant électrique et des fils électriques de liaison reliant électriquement l'analyseur à l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode, de sorte à mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport au potentiel de l'électrode de référence et à mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, au moins les fils électriques étant logés au moins en partie de manière étanche dans le corps du capteur.

[0033] De préférence, le dispositif comprend une gaine de blindage électromagnétique résistante au milieu acide, de préférence à l'acide nitrique chaud et concentré, de préférence étant en polyétheréthercétone ou en copolymère d'oléfine cyclique, l'analyseur étant agencé à l'extérieur du corps et les fils électriques comprenant une section s'étendant hors du corps et logée de manière étanche dans la gaine de blindage.

[0034] L'invention a aussi pour objet une installation comprenant :

- un bain contenant une solution acide ou neutre, de préférence une solution d'acide nitrique, de préférence une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique avec une concentration supérieure à 2 mol/L, de préférence la solution étant à une température comprise entre 20 °C et 135 °C,
- au moins un capteur de corrosion tel que décrit précédemment ou du dispositif selon ce qui précède, dont au moins les surfaces de contact de l'électrode de travail, de l'électrode de référence et de la contre-électrode sont en contact avec la solution d'acide nitrique.

[0035] De préférence, l'installation est une usine de traitement de combustible nucléaire.

[0036] Selon un autre de ses aspects, l'invention porte sur un procédé de fonctionnement

d'un capteur de corrosion tel que décrit précédemment, comprenant les étapes suivantes :

a/ mesure de l'évolution de l'impédance du circuit électrique comprenant l'électrode de travail et la contre-électrode sur un intervalle de temps donné ;

b/ détermination de la vitesse de corrosion du matériau de l'électrode de travail à partir de l'évolution de l'impédance mesurée selon l'étape a/.

[0037] La présente invention consiste donc essentiellement en un capteur de corrosion configuré de sorte que, lorsque plongé dans un milieu acide ou neutre, par exemple un milieu acide nitrique, seules des surfaces de contact de l'électrode de travail, de l'électrode de référence et de la contre-électrode sont en contact avec ledit milieu acide ou neutre, le reste desdites électrodes étant logés de manière étanche dans un corps au moyen de joints d'étanchéité et ainsi isolées hermétiquement dudit milieu acide ou neutre.

[0038] En limitant le contact entre le milieu acide ou neutre et l'électrode de référence à une surface de contact choisie, on améliore la stabilité du potentiel de l'électrode de référence au cours du temps.

[0039] Ainsi, le capteur de corrosion selon la présente invention a pour avantage que le potentiel de l'électrode de référence reste relativement stable dans le milieu acide ou neutre, en particulier dans un milieu acide nitrique chaud et concentré.

[0040] En outre, en limitant le contact entre le milieu acide ou neutre et l'électrode de travail à une surface de contact choisie, il est plus simple de suivre l'évolution de la corrosion grâce aux caractéristiques géométriques parfaitement calibrées de ladite électrode.

[0041] Le corps et les joints d'étanchéité permettent également de protéger les fils électriques reliant les électrodes à un analyseur de courant électrique.

[0042] De manière avantageuse, le capteur de corrosion est adapté pour un suivi de la corrosion dans une installation présentant un milieu acide ou neutre, notamment un milieu acide nitrique chaud et concentré, de manière in-situ, non-destructive, en temps réel et ne nécessitant pas l'arrêt de l'installation.

[0043] Le capteur de corrosion garantit donc une meilleure sûreté pour la surveillance du vieillissement d'une installation.

[0044] En outre, le capteur de corrosion permet une réduction du coût de fonctionnement d'une installation car son arrêt n'est plus nécessaire pour sa surveillance.

[0045] En outre, le capteur de corrosion, le dispositif de mesure et le fonctionnement associés selon la présente invention permettent un suivi précoce de la corrosion, c'est-à-dire qu'ils peuvent suivre l'évolution de la corrosion sans que celle-ci ne soit trop avancée.

[0046] D'autres avantages et caractéristiques ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée, faite à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures suivantes.

Brève description des dessins

[0047] [Fig.1] La [Fig.1] est une vue en perspective d'un capteur de corrosion selon l'invention, le corps étant en transparence.

[0048] [Fig.2] La [Fig.2] est une vue du dessus du capteur de corrosion selon la [Fig.1].

[0049] [Fig.3] La [Fig.3] est une vue du dessous du capteur de corrosion selon la [Fig.1].

[0050] [Fig.4] La [Fig.4] est une vue de face du capteur de corrosion selon la [Fig.1].

[0051] [Fig.5] La [Fig.5] est une vue en coupe longitudinale (A-A) du capteur de corrosion selon la [Fig.1].

[0052] [Fig.6] La [Fig.6] est une vue en perspective d'un joint d'étanchéité tel qu'utilisé dans un capteur de corrosion selon l'invention, le joint d'étanchéité étant en transparence.

[0053] [Fig.7] La [Fig.7] est une vue en perspective d'un capteur de corrosion selon l'invention, le corps étant en transparence, le capteur de corrosion comprenant une gaine de blindage.

[0054] [Fig.8] La [Fig.8] est une vue du dessous du capteur de corrosion selon la [Fig.7].

[0055] [Fig.9] La [Fig.9] est une vue de face du capteur de corrosion selon la [Fig.7].

[0056] [Fig.10] La [Fig.10] est une vue en coupe longitudinale (A-A) du capteur de corrosion selon la [Fig.7].

[0057] [Fig.11] La [Fig.11] est une vue schématique de face d'une installation pour le traitement de combustible nucléaire comprenant un capteur de corrosion selon la présente invention.

Description détaillée

[0058] On a illustré aux figures 1 à 5 un capteur de corrosion 1 selon la présente invention.

[0059] Le capteur de corrosion 1 comprend un corps 2, une électrode de travail 3, une électrode de référence 4, une contre-électrode 5 et des joints d'étanchéité 6. Le capteur de corrosion 1 comprend également un circuit électronique relié aux différentes électrodes 3, 4 et 5 de sorte à mesurer l'impédance du circuit électrique comprenant l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 5. Ladite mesure de l'impédance est réalisée en mesurant le potentiel de l'électrode de travail 3 par mesure du courant circulant entre l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 5.

[0060] Le corps 2 est en polyétheréthercétone ou en copolymère d'oléfine cyclique, mais il peut être en tout matériau résistant aux milieux acides, notamment inerte chimiquement à l'acide nitrique chaud. Le corps 2 a la forme d'un cylindre, par exemple de 40 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur. Le corps 2 comprend trois évidements 20 débouchant vers l'extérieur, de préférence tous réalisés depuis un des disques de bases 7 du cylindre.

[0061] Chaque évidement 20 loge une électrode de travail 3, électrode de référence 4 et

contre-électrode 5.

[0062] Un joint d'étanchéité 6 est interposé entre chacune des électrodes 3, 4 et 5 et un des évidements 20. De préférence, chacune des électrodes 3, 4 et 5 est sertie dans un des joints d'étanchéité 6. Dans l'exemple illustré, les évidements 20 et, par conséquent, les électrodes 3, 4 et 5 sont agencées de manière triangulaire, c'est-à-dire que chacune des électrodes 3, 4 et 5 est centrée sur un des sommets d'un triangle fictif, par exemple un triangle équilatéral. Cet agencement permet avantageusement une récupération optimale du courant faradique généré par l'oxydation ou la réduction de l'électrode de travail 3. Bien entendu, d'autres agencements des électrodes 3, 4 et 5 peuvent être envisagés sans pour autant sortir du cadre de l'invention, par exemple les électrodes 3, 4 et 5 peuvent être alignées.

[0063] L'électrode de travail 3, l'électrode de référence 4 et la contre-électrode 5 ont chacune la forme générale d'un cylindre plein s'étendant selon un axe longitudinal parallèle à l'axe longitudinal du corps 2.

[0064] Le montage de l'électrode de travail 3, de l'électrode de référence 4 et de la contre-électrode 5, dans les joints d'étanchéité 6 est réalisé de sorte que seul le disque d'une des bases de leurs cylindres est apparent et ainsi en contact direct avec le milieu extérieur, lorsque le capteur de corrosion 1 est immergé dans ledit milieu. Le reste de chacune des électrodes 3, 4 et 5 est protégé dans le corps 2 et ainsi et isolé hermétiquement du milieu extérieur. Ainsi, les joints d'étanchéité 6 garantissent l'étanchéité entre les parois de chacune desdites électrodes 3, 4 et 5 et le corps 2, et, garantissent l'étanchéité de l'intérieur du corps 2.

[0065] Dans le mode de réalisation illustré aux figures 1 à 5, le cylindre formant l'électrode de travail 3 a un diamètre de 3 mm et une hauteur de 8 mm. Le cylindre formant l'électrode de référence 4 a un diamètre de 2 mm et une hauteur de 8 mm. Le cylindre formant la contre-électrode 5 a un diamètre de 5 mm et une hauteur de 8 mm. D'autres dimensions sont tout à fait envisageables sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

[0066] L'électrode de travail 3 est en un matériau dont on souhaite suivre l'évolution de la corrosion dans le milieu acide ou neutre dans lequel le capteur de corrosion 1 est destiné être au moins en partie plongé. Lorsque l'électrode de travail 3 est en contact avec un milieu acide ou neutre, par exemple un milieu acide nitrique chaud et concentré, alors une couche de corrosion peut se former à la surface de l'électrode de travail 3 en contact avec le milieu acide. L'évolution de l'impédance du circuit électrique comprenant l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 5 est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion du matériau constitutif de l'électrode de travail 3. Ainsi, par cette mesure de l'impédance, le capteur de corrosion 1 permet, par équivalence, d'étudier et de suivre in-situ, en temps réel et de manière non-destructive

la corrosion de tout composant d'une installation en ledit milieu acide, le composant étant en le même matériau que l'électrode de travail.

[0067] L'électrode de référence 4 est en un métal noble tel que le platine, l'or, l'iridium ou en leurs alliages. Ainsi, le matériau constitutif de l'électrode de référence 4 est résistant à un milieu acide tel que défini précédemment, en particulier un milieu acide nitrique chaud et concentré. Cela permet avantageusement que le potentiel de l'électrode de référence 4, dit potentiel de référence, reste relativement constant.

[0068] La contre-électrode 5 est en platine. Ainsi, le matériau constitutif de la contre-électrode 5 est résistant à un milieu acide, en particulier un milieu acide nitrique chaud et concentré.

[0069] On a illustré à la [Fig.6], un joint d'étanchéité 6 d'un capteur de corrosion 1 selon l'invention. Le joint d'étanchéité 6 a une forme cylindrique creuse avec une cavité traversant 10 dans laquelle est destinée être sertie l'électrode de travail 3, l'électrode de référence 4 ou la contre-électrode 5. Le joint d'étanchéité 6 présente un diamètre de 10 mm et une hauteur comprise entre 5 mm et 10 mm. Le joint d'étanchéité 6 comprend également une partie filetée 11 pour visser le joint d'étanchéité 6 dans une des évidements du corps 2.

[0070] Le joint d'étanchéité 6 est en un matériau isolant électriquement et résistant aux milieux acides, en particulier inerte chimiquement à l'acide nitrique pour des températures comprises entre 20°C et 135 °C. Par exemple, le joint d'étanchéité 6 est en polyétheréthercétone ou en copolymère d'oléfine cyclique. De préférence, le joint d'étanchéité 6 et le corps 2 sont dans le même matériau constitutif.

[0071] En outre, le corps 2 comprend également une cavité 8 et un passage 9. Le passage 8 est débouchant sur la cavité 8 et vers l'extérieur du corps 2, du côté opposé à celui dans lequel sont logées les électrodes 3, 4 et 5. Ainsi, la cavité 8 peut loger au moins une partie du circuit électronique pour la mesure de l'impédance du système. Il est également envisageable d'agencer d'autres composants électroniques dans la cavité 8. Le corps 2 permet avantageusement de protéger le circuit électronique du milieu acide ou neutre dans lequel le capteur de corrosion 1 est destiné être immergé.

[0072] La cavité 8 a une forme cylindrique de 35 mm de diamètre et 10 mm de hauteur.

[0073] Le passage 9 permet le passage d'une partie du circuit électronique, par exemple des fils électriques 12, de l'intérieur du corps 2 vers l'extérieur. Par exemple, lesdits fils électriques 12 peuvent traverser le passage 9 pour relier électriquement les électrodes 3, 4 et 5 à un analyseur de courant électrique, tel qu'un potentiostat afin de mesurer l'impédance du circuit électrique comprenant l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 5.

[0074] On a illustré aux figures 7 à 10 un autre mode de réalisation d'un capteur de corrosion 1 selon la présente invention. Le capteur de corrosion 1 est similaire à celui

décrit précédemment excepté qu'il comprend également une gaine de blindage 13 électromagnétique, résistante aux milieux acides et fixée hermétiquement au corps 2 autour du passage 9. Par exemple, la gaine de blindage 13 peut être recouverte d'une couche en diamant. Les fils électriques 12 sont logés dans la gaine de blindage 13. La gaine a une longueur suffisante pour protéger les fils électriques 12 de la sortie du corps 2 jusqu'à l'extérieur du milieu acide ou neutre dans lequel est destiné être immergé le capteur de corrosion 1. Par exemple, la gaine de blindage 13 peut présenter une longueur supérieure à 1 m.

[0075] La gaine de blindage 13 peut être sous la forme d'un tube débouchant dans le passage 9. Par exemple, la gaine de blindage illustrée aux figures 7 à 10 est un tube avec une épaisseur de paroi égal à 1 mm et un diamètre égal à 10 mm.

[0076] De manière alternative, le circuit électronique peut être entièrement logé dans le corps 2. Par exemple, le circuit électronique peut comprendre un analyseur, tel qu'un potentiostat, des fils électriques 12 pour relier les électrodes 3, 4 et 5 à l'analyseur, une batterie et des moyens de transmission configurés pour transmettre les mesures d'impédance du système vers un système de traitement de donnée externe. Dans ce cas, le corps 2 peut ne pas comprendre de passage 9.

[0077] Le capteur de corrosion 1 selon la présente invention peut être utilisé pour suivre la corrosion de composants de même matériau que l'électrode de travail 3 dans un milieu acide ou neutre, par exemple un milieu acide nitrique chaud et concentré. Par exemple, le capteur de corrosion 1 selon la présente invention peut être compris dans une installation comprenant un bain d'une solution d'acide, par exemple une solution d'acide nitrique chaud et concentré, par exemple une installation de traitement de combustible nucléaire.

[0078] On a illustré à la [Fig.11] une installation 20 pour le traitement de combustible nucléaire. L'installation 20 comprend une enceinte 21 contenant un bain 22 d'une solution d'acide, par exemple de l'acide nitrique (HNO_3), dans lequel est destiné être immergés les combustibles nucléaires à traiter. L'installation 20 comprend un conduit d'entrée 23 et un conduit de sortie 24 pour alimenter l'enceinte en l'acide composant le bain 22. Un conduit d'évaporation 25 est agencé au-dessus de l'enceinte 21 et configuré pour récupérer les évaporations du bain 22. L'installation 20 comprend également un moyen de chauffage 26 configuré pour chauffer le bain 22 à une température donnée. Le moyen de chauffage 26 peut, par exemple, comprendre des tuyaux dans lesquels circule de l'eau chaude.

[0079] L'installation 20 comprend un capteur de corrosion 1 selon la présente invention. Le corps 2 du capteur de corrosion 1 est immergé dans le bain 22 et la gaine de blindage 13 comprend une partie immergée dans le bain 22 fixée au corps 2 et une partie émergée hors du bain 22 qui s s'étend dans le conduit d'entrée 23 jusqu'à hors de

l'enceinte 21. La gaine de blindage 13 permet ainsi de protéger les fils électriques 12 jusque dehors du bain 22 et de l'enceinte 21.

[0080] L'électrode de travail 3 du capteur de corrosion 1 peut être constituée du même matériau que la paroi de l'enceinte 21. Ainsi, en mesurant la corrosion de l'électrode de travail 3, le capteur de corrosion 1 permet suivre l'évolution de la corrosion de la paroi de l'enceinte 21.

[0081] D'autres variantes et améliorations peuvent être envisagées sans pour autant sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications ci-après.

Revendications

[Revendication 1] Capteur de corrosion (1) pour le suivi de la corrosion en un milieu acide ou neutre, comprenant :
- un corps (2) en matériau(x) résistant(s) au milieu acide, comprenant des évidements (20),
- une électrode de travail (3), comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) sur laquelle un potentiel électrique de mesure est destiné à être appliqué,
- une électrode de référence (4), comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide;
- une contre-électrode (5), comprenant une surface de contact en matériau(x) conducteur(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide, destinée à fournir un circuit électrique avec l'électrode de travail dans le milieu acide ou neutre ;
- trois joints d'étanchéité (6) en matériau(x) isolant(s) électrique(s) et résistant(s) au milieu acide ou neutre, chacun des joints d'étanchéité (6) étant logé dans un évidement du corps en entourant de manière étanche une des électrode de travail, de référence et contre-électrode tout en laissant apparentes leurs surfaces de contact,
le capteur de corrosion étant configuré pour mesurer l'impédance du circuit électrique par l'application du potentiel électrique de mesure et par-là déterminer la résistance de l'électrode de travail à la corrosion dans le milieu acide ou neutre.

[Revendication 2] Capteur de corrosion selon la revendication précédente, la surface de contact de l'électrode de travail étant comprise entre 0,4 mm^2 et 75 mm^2 , et/ou, la surface de contact de l'électrode de référence étant comprise entre 0,4 mm^2 et 75 mm^2, et/ou, la surface de contact de la contre-électrode étant comprise entre 0,4 mm^2 et 75 mm^2.

[Revendication 3] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes, l'électrode de travail étant de forme cylindrique et la surface de contact de ladite électrode étant comprise dans un des disques de base du cylindre, de préférence le diamètre de l'électrode de travail étant compris entre 1 mm et 10 mm et/ou la hauteur de l'électrode de travail étant comprise entre 5 mm et 10 mm, de préférence la surface de contact de l'électrode de travail représentant entre 50 % et 95 % de l'aire du disque de base du cylindre.

[Revendication 4] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes,

l'électrode de référence étant de forme cylindrique et la surface de contact de ladite électrode étant un des disques de base du cylindre, de préférence le diamètre de l'électrode de référence étant compris entre 1 mm et 10 mm et/ou la hauteur de l'électrode de référence étant comprise entre 5 mm et 10 mm, de préférence la surface de contact de l'électrode de référence représentant entre 50 % et 95% de l'aire du disque de base du cylindre.

[Revendication 5] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes, la contre-électrode étant de forme cylindrique et la surface de contact de ladite électrode est un des disques de base du cylindre, de préférence le diamètre de la contre-électrode étant, plus grand que celui de l'électrode de travail, et étant compris entre 1 mm et 10 mm et/ou la hauteur de la contre-électrode étant comprise entre 5 mm et 10 mm, de préférence la surface de contact de la contre-électrode représentant entre 50 % et 95 % de l'aire du disque de base du cylindre.

[Revendication 6] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes, l'électrode de référence et/ou la contre électrode étant en un métal noble tel que le platine, l'or, l'iridium ou en leurs alliages.

[Revendication 7] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes, le corps et/ou les joints d'étanchéité étant en polymère, de préférence en polyétheréthercétone ou en copolymère d'oléfine cyclique.

[Revendication 8] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes, le corps étant de forme cylindrique, de préférence de diamètre compris entre 50 mm et 100 mm et/ou de hauteur comprise entre 30 mm et 100 mm, les évidements étant réalisés de sorte à laisser apparentes les surfaces de contact depuis la même base du cylindre.

[Revendication 9] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes, chacun des joints d'étanchéité étant de forme cylindrique creuse avec un cylindre intérieur creux (10) dans lequel l'électrode de travail, l'électrode de référence ou la contre-électrode est destinée à être sertie.

[Revendication 10] Capteur de corrosion selon l'une des revendications précédentes, chacun des joints d'étanchéité comprenant un filetage extérieur (11) à visser dans un des évidements (20) taraudées du corps.

[Revendication 11] Dispositif de mesure de corrosion en un milieu acide ou neutre, comprenant :

- au moins un capteur de corrosion (1) selon l'une des revendications précédentes,

– un circuit électronique comprenant un analyseur de courant électrique et des fils électriques (12) de liaison reliant électriquement l'analyseur à l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode, de sorte à mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport au potentiel de l'électrode de référence et à mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, au moins les fils électriques étant logés au moins en partie de manière étanche dans le corps du capteur.

[Revendication 12] Dispositif selon la revendication 11, comprenant une gaine de blindage (13) électromagnétique résistante au milieu acide, de préférence à l'acide nitrique chaud et concentré, de préférence étant en polyétheréthercétone ou en copolymère d'oléfine cyclique, l'analyseur étant agencé à l'extérieur du corps et les fils électriques comprenant une section s'étendant hors du corps et logée de manière étanche dans la gaine de blindage.

[Revendication 13] Installation (20) comprenant :
- un bain (22) contenant une solution acide ou neutre, de préférence une solution d'acide nitrique, de préférence une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique avec une concentration supérieure à 2 mol/L, de préférence la solution étant à une température comprise entre 20 °C et 135 °C,
- au moins un capteur de corrosion (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou du dispositif selon l'une des revendications 11 ou 12, dont au moins les surfaces de contact de l'électrode de travail, de l'électrode de référence et de la contre-électrode sont en contact avec la solution d'acide nitrique.

[Revendication 14] Installation selon la revendication 13, l'installation étant une usine de traitement de combustible nucléaire.

[Revendication 15] Procédé de fonctionnement d'un capteur de corrosion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :
a/ mesure de l'évolution de l'impédance du circuit électrique comprenant l'électrode de travail et la contre-électrode sur un intervalle de temps donné ;
b/ détermination de la vitesse de corrosion du matériau de l'électrode de travail à partir de l'évolution de l'impédance mesurée selon l'étape a/.

[Fig. 1]

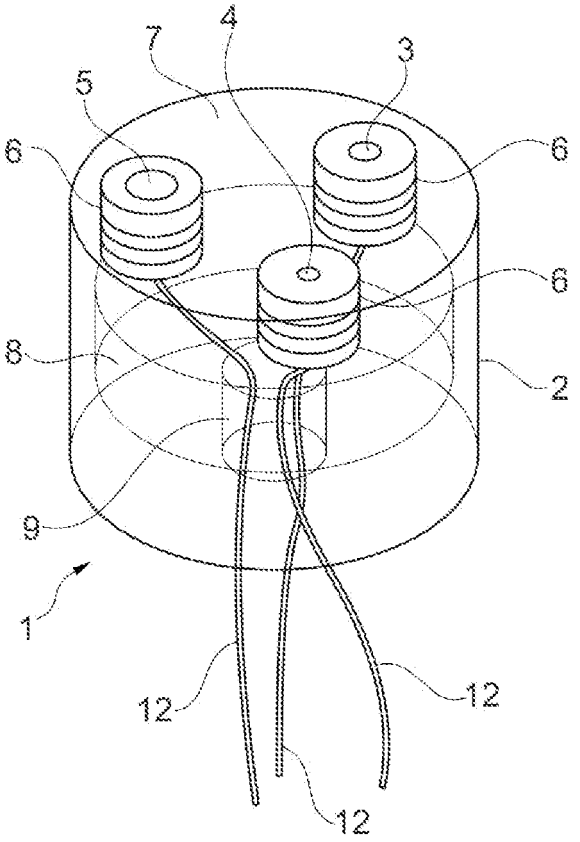

Fig. 1

[Fig. 2]

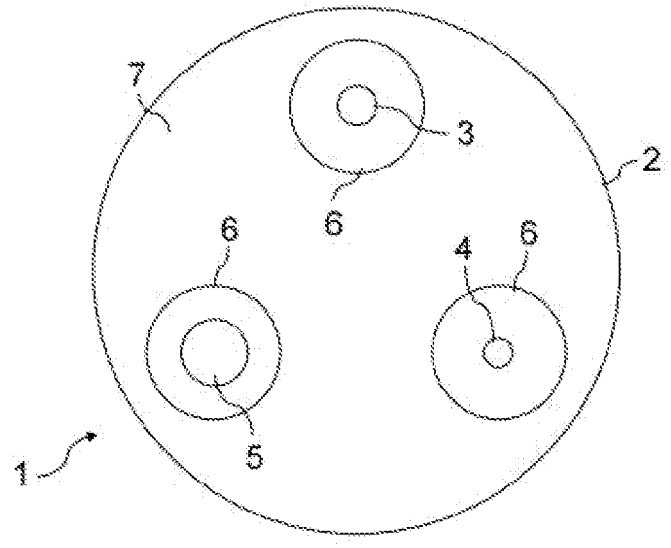

Fig.2

[Fig. 3]

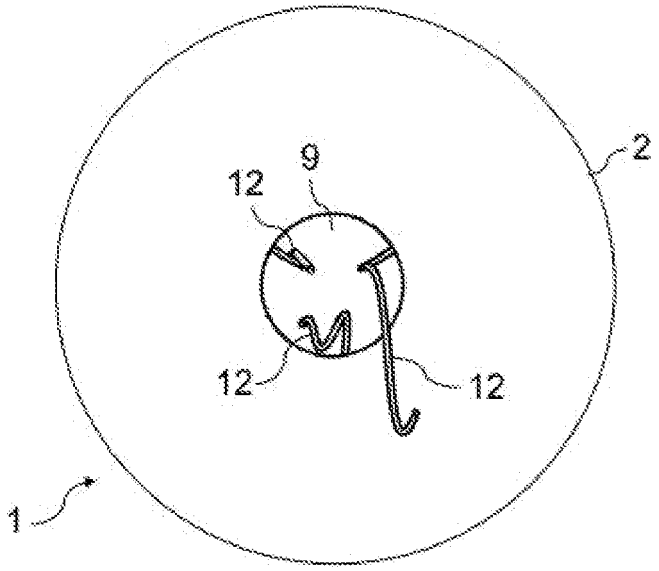

Fig. 3

[Fig. 4]

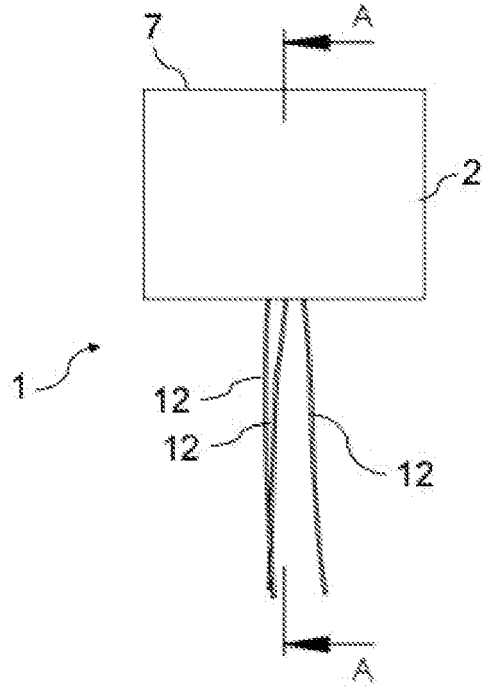

Fig.4

[Fig. 5]

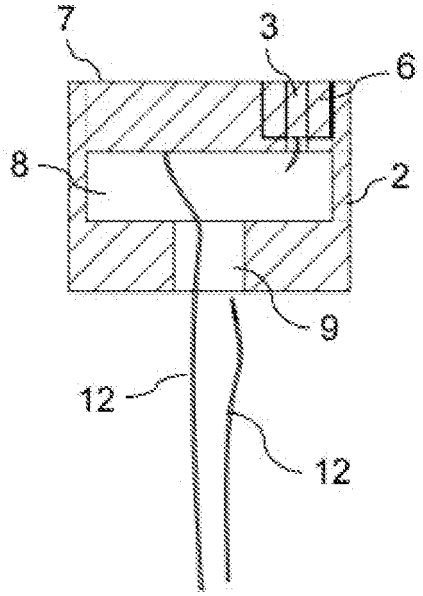

Fig. 5

[Fig. 6]

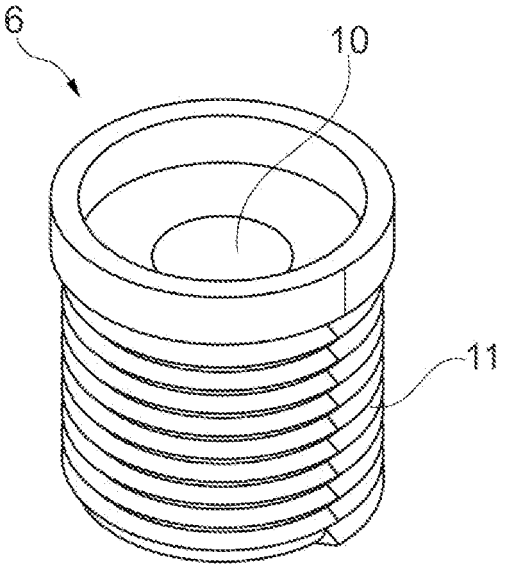

Fig. 6

[Fig. 7]

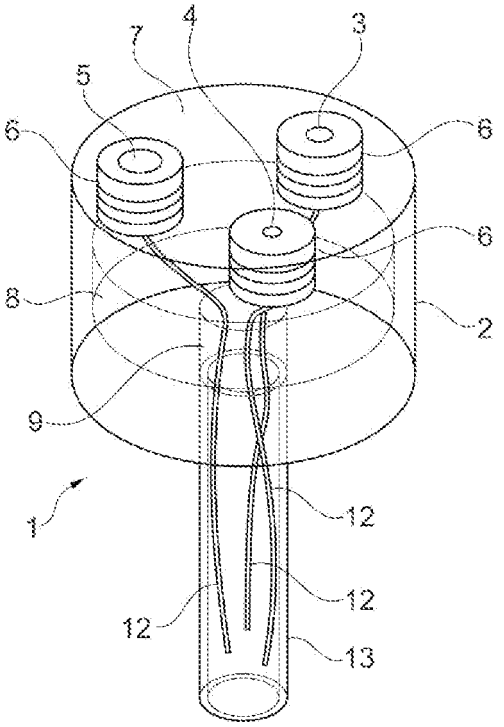

Fig. 7

[Fig. 8]

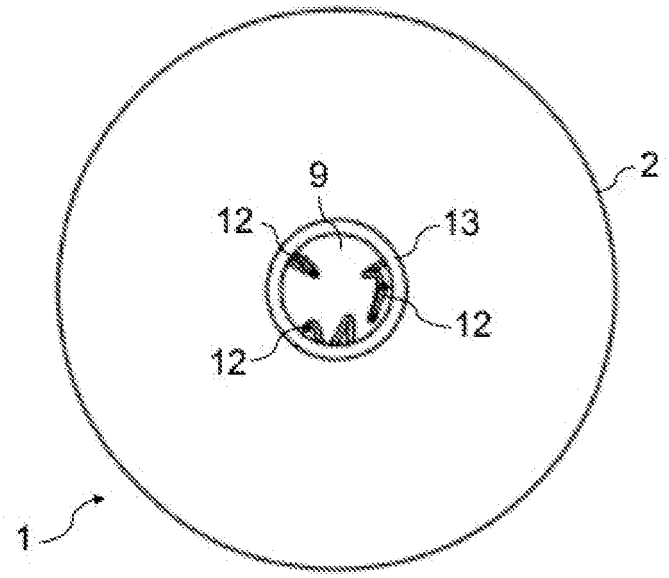

Fig.8

[Fig. 9]

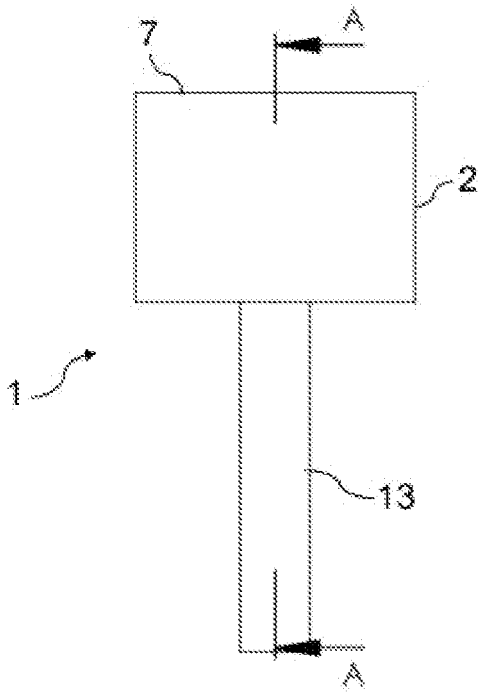

Fig.9

[Fig. 10]

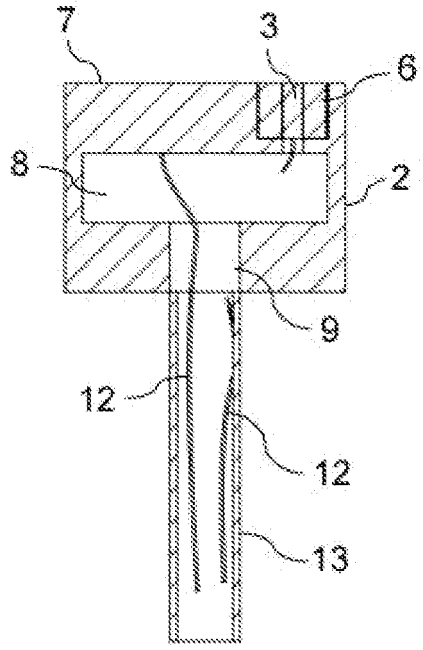

Fig.10

[Fig. 11]

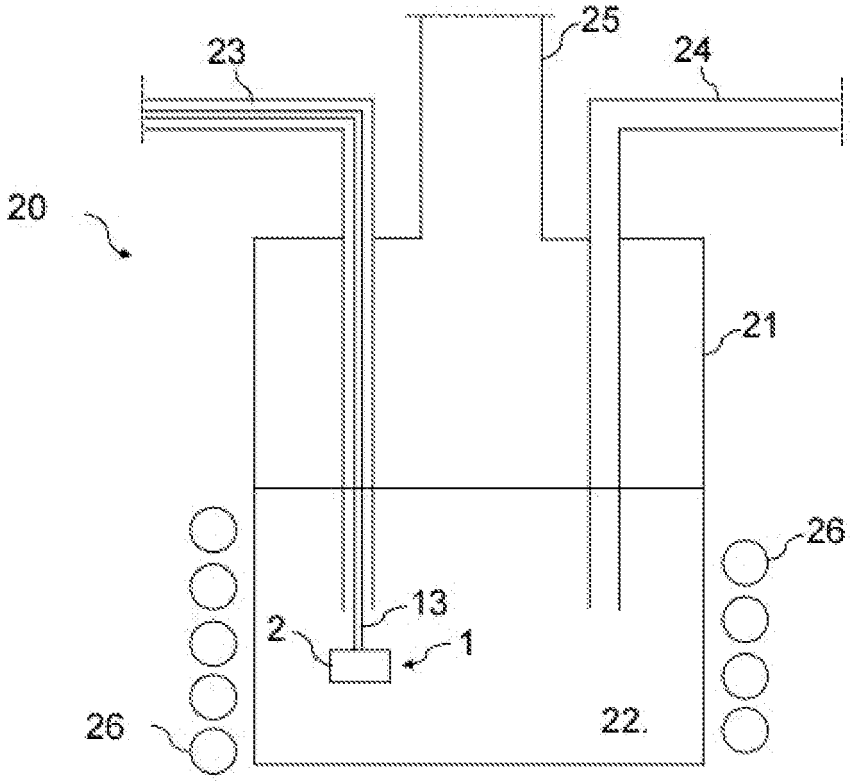

Fig.11

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 914919
FR 2211865

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X Y	US 3 996 124 A (EATON PAUL E ET AL) 7 décembre 1976 (1976-12-07) * figures 3-4 * * colonne 8, ligne 11 - colonne 9, ligne 16 *	1-5,7-15 6	G01N17/04 G21C17/017
A	US 3 980 542 A (WINSLOW JR JOSEPH D ET AL) 14 septembre 1976 (1976-09-14) * figures 1-2 * * colonne 4, ligne 9 - colonne 5, ligne 20 *	1-15	
Y	EP 3 001 176 A1 (KOREA ELECTRIC POWER CORP [KR]) 30 mars 2016 (2016-03-30) * figures 5-9 * * alinéas [0023], [0030] - [0038] *	6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			G01N G21C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
22 juin 2023	Bockstahl, Frédéric

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211865 FA 914919

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22-06-2023
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3996124 A	07-12-1976	AUCUN	
US 3980542 A	14-09-1976	CA 1045206 A	26-12-1978
		DE 2626242 A1	17-03-1977
		FR 2318419 A1	11-02-1977
		GB 1504657 A	22-03-1978
		IT 1066686 B	12-03-1985
		JP S5232394 A	11-03-1977
		JP S5912133 B2	21-03-1984
		US 3980542 A	14-09-1976
EP 3001176 A1	30-03-2016	DK 3001176 T3	17-02-2020
		EP 3001176 A1	30-03-2016
		KR 20160038107 A	07-04-2016
		US 2016091413 A1	31-03-2016

EPO FORM P0465