

r1



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 881.821

Classif. Internat.: G01N

Mis en lecture le: 20-08-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 20 février 1980 à 15 h. 15*
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC.

3412 Hillview Avenue, Palo Alto, Etat de Californie 94303
(Etats-Unis d'Amérique),

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Ensemble à électrode de référence extérieure
et procédé de suppression des potentiels d'écoulement
entre cette électrode et une électrode de travail,
(Inv. : D.D. MacDonald et A.C. Scott),

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 21 février 1979,
n° 13621 et le 23 janvier 1980, n° 114.618 au nom de
D.D. Mac Donald et A.C. Scott dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 20 août 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

88 1821

File FA 34264-1-3-6

BREVET D'INVENTION

DÉPOSANT

Société dite : ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC.

TITRE

"Ensemble à électrode de référence extérieure et procédé de suppression des potentiels d'écoulement entre cette électrode et une électrode de travail"

REVENDEICATION de PRIORITÉS

U.S.A. 21.2. 1979 13 621
U.S.A. 23.1. 1980 114 618
aux noms de Digby D. MacDONALD et Arthur C. SCOTT.

L'invention concerne globalement une électrode de référence pour systèmes aqueux à haute température, et plus particulièrement un ensemble à électrode de référence extérieure qui supprime les potentiels d'écoulement et qui, dans une forme préférée de réalisation, maintient également une jonction thermique liquide fixe quelle que soit la tendance à l'établissement d'un gradient de diffusion thermique.

L'intérêt récent de l'électrochimie et du comportement des métaux et des alliages envers la corrosion, dans des systèmes aqueux à température élevée et sous pression, a stimulé la recherche portant sur la conception d'électrodes de références sûres pouvant être utilisées dans un tel milieu hostile. La plupart des efforts récents ont porté sur le développement d'électrodes de référence internes fonctionnant à la température et à la pression du système. Cependant, peu d'électrodes internes sont suffisamment stables pour être utilisées à des températures supérieures à 250°C pendant de longues durées. Le problème principal est une hydrolyse hydrothermique, bien que des processus parasites, tels que la réaction H_2/H^+ , puissent également nuire à un fonctionnement convenable de l'électrode de référence. Les problèmes soulevés par l'utilisation d'électrodes de référence intérieures ont été revus de manière approfondie dans un article intitulé "Reference Electrodes for High Temperature Aqueous Systems-A Review and Assessment", de Digby D. Macdonald, dans l'ouvrage "CORROSION", volume 34, N° 3, pages 75-84 (mars 1978).

L'utilisation d'électrodes de référence extérieures, disposées dans des compartiments séparés qui sont maintenus aux températures ambiantes, à la place des électrodes de référence intérieures, est intéressante. Cette approche présente l'avantage de n'être pas limitée par les températures élevées, et l'électrode de référence doit seulement être compatible avec la solution électrolytique l'entourant. Un ensemble de ce type général comprend typiquement un premier boîtier extérieur qui est situé à l'extérieur du milieu hostile et qui définit une chambre intérieure remplie d'une solution électrolytique, par exemple du chlorure de

potassium (KCl). L'électrode de référence est elle-même plongée dans la solution électrolytique contenue dans cette chambre et elle est destinée à être reliée à un voltmètre, de même qu'une électrode de travail, afin de permettre une mesure du potentiel apparaissant entre les deux électrodes. Cet ensemble typique comprend également un second boîtier intérieur qui est disposé à l'intérieur du milieu hostile et qui délimite sa propre chambre intérieure remplie d'une solution électrolytique. Ces deux chambres sont disposées de manière à communiquer l'une avec l'autre au moyen d'un tube d'alumine ou de tout autre élément convenable définissant un canal entre les chambres et établissant un gradient de température sur sa longueur. Une jonction liquide, par exemple de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), de l'alumine poreuse, de l'amiante ou autre, est interposée entre le milieu hostile et la chambre contenue dans le boîtier intérieur afin de former un trajet de conduction de l'électrolyte entre les deux solutions (qui sont généralement différentes), tout en empêchant un mélange important de ces deux solutions.

Il ressort de ce qui précède que les chambres faisant partie de l'ensemble à électrodes de référence extérieures décrit ci-dessus ne sont pas nécessairement à la même pression que le milieu à haute température et sous pression, tel qu'estimé. En fait, en l'absence de toute compensation, les chambres de l'ensemble à électrodes sont à la pression ambiante, alors que le milieu environnant est évalué comme étant à une pression sensiblement plus élevée, par exemple de 70 bars. Ceci provoque évidemment l'apparition d'un gradient de pression entre les deux zones, avec, pour résultat, ce qui est communément appelé des "potentiels d'écoulement" dont la présence nuit à l'estimation véritable du potentiel entre les électrodes de travail et de référence.

L'article précité de Macdonald décrit un ensemble à électrode de référence extérieure dans lequel la pression extérieure, entourant l'électrode de référence, c'est-à-dire la pression régnant dans le boîtier extérieur, est accordée avec la pression intérieure du système, c'est-à-dire la pression régnant dans le milieu hostile, afin que les

potentiels d'écoulement soient éliminés. Cependant, ce résultat est obtenu d'une manière relativement complexe et peu commode, en particulier par l'injection d'un gaz comprimé, provenant d'une source extérieure, dans le boîtier extérieur, ou par son élimination de ce dernier.

Il ressort également de ce qui précède que la température régnant dans la chambre du boîtier extérieur qui contient l'électrode de référence est tout à fait différente de la température du milieu évalué, cette température constituant évidemment l'avantage principal qui résulte de l'utilisation d'un ensemble extérieur.

Cependant, cette différence de température tend à provoquer une diffusion thermique (effet SORET) se produisant entre les extrémités chaude et froide du tube de liaison des chambres. Cette diffusion thermique tend elle-même à modifier le niveau de concentration de la solution électrolytique entourant l'électrode de référence et à établir également un potentiel de jonction liquide thermique le long du tube. Bien que la simple présence de ce potentiel ne nuise pas à l'évaluation réelle du potentiel entre les électrodes de travail et de référence tant qu'il est maintenu à une valeur fixe, il est cependant préjudiciable lorsqu'il peut varier comme décrit.

Jusqu'à présent, on a généralement ignoré la présence de potentiels parasites de jonction liquide thermique dans un ensemble du type décrit. Cependant, on a découvert qu'il n'est pas seulement souhaitable, mais également très avantageux d'établir une relation entre le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et les électrodes de référence et une échelle normalisée et théorique, en particulier l'échelle à électrode à hydrogène normalisée. Cependant, à cet effet, il est non seulement important d'éliminer les potentiels d'écoulement, mais il est également nécessaire de maintenir un potentiel fixe à la jonction liquide thermique. Comme décrit ci-après, l'invention permet d'obtenir ces deux résultats d'une manière simple et peu coûteuse.

L'invention concerne donc un ensemble à électrode de référence extérieure, du type global décrit ci-

dessus, mais conçu pour éliminer les potentiels d'écoulement d'une manière peu complexe, économique et sûre. Cet ensemble maintient à une valeur constante le potentiel de jonction liquide thermique, quelle que soit la tendance à l'apparition d'une diffusion thermique. Il permet une mesure du potentiel entre une électrode de travail placée dans un milieu hostile comme décrit et une électrode extérieure de référence, cette mesure étant effectuée suivant l'échelle à électrode à hydrogène normalisée.

10 L'ensemble à électrode de référence extérieure selon l'invention mesure le potentiel entre une électrode de travail placée dans un milieu sous pression, à haute température, contenant une solution qui supporte une conduction électrolytique et une électrode de référence utilisant un
15 grand nombre des éléments indiqués précédemment. Ces éléments comprennent notamment un boîtier qui présente une chambre globale remplie d'une solution électrolytique et pouvant être divisée en une chambre intérieure placée dans le milieu à haute température, en une chambre extérieure placée en dehors
20 de ce milieu et en une chambre intermédiaire le long de laquelle un gradient de température est établi entre les chambres intérieure et extérieure. Une jonction liquide établit à l'intérieur du boîtier un trajet électrolytique entre les deux solutions, c'est-à-dire entre la solution du milieu à
25 haute température et la solution contenue dans la chambre intérieure. Une électrode de référence est placée dans la chambre extérieure et destinée à être reliée à un voltmètre, de même que l'électrode de travail, afin de permettre une mesure du potentiel apparaissant entre ces deux électrodes.

30 L'ensemble décrit ci-dessus comporte un dispositif permettant de faire varier le volume de la chambre globale contenant l'électrode de référence en fonction des variations de pression du milieu à haute température, afin de maintenir la pression régnant dans la chambre à une valeur
35 sensiblement égale à celle de la pression du milieu à haute température. Ceci supprime également les potentiels d'écoulement décrits précédemment. Selon une autre caractéristique de l'invention, l'ensemble décrit ci-dessus comporte un dis-

positif destiné à maintenir à une valeur sensiblement fixe la concentration de la solution électrolytique placée dans la chambre contenant l'électrode de référence, quelle que soit la tendance à l'établissement d'un gradient de diffusion thermique entre les chambres intérieure et extérieure. Ceci conduit au maintien d'un potentiel de jonction liquide thermique fixe le long de la chambre intermédiaire.

La façon particulière suivant laquelle le volume de la chambre varie pour équilibrer la pression afin de supprimer le potentiel d'écoulement, et la façon particulière suivant laquelle l'ensemble maintient une concentration fixe de la solution électrolytique dans la chambre afin de maintenir à une valeur fixe le potentiel de la jonction liquide thermique seront décrites ci-après.

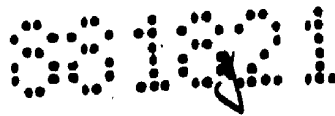
L'invention sera décrite plus en détail en regard des dessins annexés à titre d'exemples nullement limitatifs et sur lesquels :

- la figure 1 est une élévation schématique montrant un milieu à haute température et sous pression qui contient une électrode de travail placée dans une solution supportant une conduction électrolytique, et l'ensemble à électrode de référence extérieure selon l'invention destiné à mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence disposée à l'extérieur du milieu ;

- la figure 2 est une élévation, avec coupe partielle, d'au moins une partie de l'ensemble à électrode de référence extérieure représenté sur la figure 1 ; et

- la figure 3 est une vue analogue à celle de la figure 2, montrant une variante préférée de l'ensemble représenté sur la figure 2.

La figure 1 représente un milieu hostile du type décrit précédemment. Ce milieu, représenté globalement par la référence numérique 10, comprend un récipient 12 sous pression qui contient une solution 14 pouvant supporter une conduction électrolytique. Cette solution, qui peut être aqueuse ou non aqueuse, est maintenue à une température relativement élevée, par exemple une température pouvant atteindre 300°C, ce qui engendre, à l'intérieur du récipient, des pressions



relativement élevées, par exemple de l'ordre de 70 bars. Il existe de nombreux types différents d'appareils pouvant comporter un tel milieu, ces appareils comprenant de nombreux réacteurs nucléaires. Chacun de ces appareils comporte également sa propre électrode 16 de travail qui peut servir uniquement d'électrode, comme montré sur la figure 1, qui peut être utilisée comme une électrode, mais qui assume normalement une fonction totalement différente dans le fonctionnement global de l'appareil. Dans tous les cas, la pièce utilisée comme électrode de travail dans le milieu 10 doit être compatible avec la solution 14 et elle doit être réalisée dans une matière appropriée lui permettant de se comporter comme une électrode. Elle doit être immergée au moins partiellement dans la solution, comme montré. Dans le cas de réacteurs nucléaires ainsi que d'autres appareils, un courant continu de la solution 14 est introduit dans le récipient 12 et en est sorti au moyen d'une entrée 18 et d'une sortie 20 convenables et d'une pompe convenable 22, comme indiqué par les flèches sur la figure 1. Ce circuit, qui comprend des tubes d'entrée et de sortie, la pompe et d'autres éléments (non représentés), peut être d'un type classique, de même que la partie restante des éléments constituant l'ensemble de l'appareil. Cependant, pour des raisons indiquées ci-après, la pompe 22 est de préférence une pompe volumétrique de refoulement pouvant faire osciller la pression à l'intérieur du récipient 12 d'une manière prédéterminée afin de réaliser une fonction particulière.

Pour évaluer certaines caractéristiques du milieu 10, un ensemble 24 à électrode de référence extérieure selon l'invention est utilisé afin de mesurer le potentiel entre l'électrode 16 de travail et une électrode 26 de référence (figure 2) faisant partie de cet ensemble 24. A cet effet, l'électrode de travail et l'électrode de référence doivent pouvoir être connectées à un voltmètre 29 ou à tout autre dispositif convenable permettant de mesurer le potentiel entre les deux électrodes. Comme indiqué précédemment, l'un des objets de l'invention est d'établir une relation entre ce potentiel mesuré et une échelle significative du

point de vue thermodynamique, de préférence l'échelle à électrode à hydrogène normalisée. Par conséquent, il peut être souhaitable d'étalonner convenablement le voltmètre 29 afin qu'il réfléchisse automatiquement cette échelle. Comme indiqué aussi précédemment, pour permettre une utilisation de l'échelle à électrode à hydrogène normalisée, il est important de supprimer les potentiels d'écoulement et d'empêcher le potentiel de la jonction liquide thermique de varier. Comme indiqué ci-après, l'ensemble 24 supprime les potentiels d'écoulement en équilibrant sa pression interne avec celle du milieu 10, d'une manière peu compliquée, sûre et économique, et il stabilise son potentiel de jonction liquide thermique également d'une manière peu compliquée, sûre et économique, de préférence au moyen de la pompe 22.

En ce qui concerne en particulier l'ensemble 24 à électrode extérieure de référence, montré sur la figure 2, cet ensemble comprend un boîtier extérieur 28 qui est réalisé en toute matière convenable, par exemple en acier inoxydable ou autre métal. Ce boîtier extérieur est disposé à l'extérieur du récipient 12, c'est-à-dire du milieu 10, et il délimite une chambre intérieure 30 remplie d'une solution électrolytique, c'est-à-dire une solution pouvant supporter une conduction électrolytique. Dans une forme préférée de réalisation, une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCL) est utilisée à un niveau commode, mais fonctionnel, aisément déterminé par l'homme de l'art. Le boîtier extérieur 28 peut également comporter un purgeur convenable 32.

Comme indiqué précédemment, l'ensemble 24 comprend une électrode extérieure 26 de référence qui peut être de tout type convenable et compatible avec la solution électrolytique 31, afin qu'un potentiel puisse être établi entre les deux électrodes. Cependant, lorsque la solution électrolytique contient du KCl, l'électrode 26 est de préférence constituée d'un fil 34 d'argent portant un revêtement extérieur de "Teflon" et d'une extrémité hélicoïdale 36, également constituée d'un fil d'argent et revêtue de chlorure d'argent (AgCl). Le terme "Teflon" désigne une marque commerciale de la firme DuPont Company.

L'électrode pénètre du milieu ambiant dans la chambre 30 en passant dans un trou taraudé 38 du boîtier 28, afin que l'extrémité hélicoïdale 36 plonge dans la solution électrolytique 31. L'électrode est supportée dans cette position au moyen d'un raccord 40 à filetage extérieur, du type "Conax", qui est vissé dans le trou 38 du boîtier et qui comporte un organe rapporté 42 en "Teflon". Un bouchon supérieur 44 est vissé sur l'extrémité supérieure du raccord 40 et présente un trou supérieur permettant le passage du fil 34 afin que ce dernier puisse être aisément connecté au voltmètre 29.

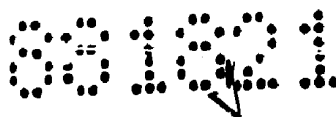
L'ensemble 24 comprend également un boîtier intérieur 46 qui est placé dans la solution 14 du milieu 10 et qui délimite sa propre chambre intérieure 48 remplie de solution électrolytique 31. Le boîtier 46 comporte également une jonction liquide classique 49 située entre la solution 14 du milieu 10 et la solution 31 contenue dans la chambre 48, afin d'établir un trajet de conduction électrolytique entre les deux solutions tout en empêchant simultanément un mélange important de ces deux solutions. La jonction liquide peut être constituée de toute matière convenable et compatible avec les deux solutions, cette matière ayant une certaine porosité lui permettant de fonctionner de la manière souhaitée. Cette matière peut être de l'alumine et de l'amiante, mais elle est de préférence de l'oxyde de zirconium poreux (ZrO_2). Pour des raisons indiquées ci-après, le corps du boîtier 46 est réalisé en matière souple, de préférence un mince tube de "Teflon", et il est dimensionné d'une certaine manière afin d'équilibrer la pression de la chambre 48 avec celle du milieu 10.

Les deux chambres de boîtier décrites ci-dessus, c'est-à-dire la chambre 30 délimitée par le boîtier extérieur 28 et la chambre 48 située dans le boîtier intérieur 46, sont placées en communication l'une avec l'autre par un tube 50 de liaison qui s'étend entre les deux boîtiers auxquels il est relié. Ce tube présente un canal intérieur 52 qui est placé en communication avec les chambres 30 et 48 et qui est également rempli de solution électrolytique 31. Le canal est suffisamment grand pour que la pression régnant dans les deux

chambres et le long de ce canal soit uniforme. Le tube peut être réalisé dans toute matière diélectrique compatible avec la solution 31 et pouvant établir un gradient de température entre les deux chambres, suivant sa propre longueur. Dans une
 5 forme préférée de réalisation, le tube intérieur 50 de liaison est réalisé en alumine.

Comme représenté sur la figure 2, le boîtier 28 est supporté directement au-dessus du boîtier 46 de manière à reposer directement sur la partie supérieure du récipient 12
 10 indiqué précédemment au moyen d'un dispositif global 54 de support. Ce dispositif comprend un raccord serti et percé, muni de viroles en "Teflon" et représenté globalement en 56. Ce raccord est destiné à supporter l'extrémité supérieure du tube 50 par rapport à l'extrémité inférieure du boîtier 28.
 15 Un raccord 58 du type "Conax" (ou serti), comportant un organe rapporté 60 en "Teflon", des bagues 62 d'étanchéité en "Teflon" et un bouchon supérieur 63, est destiné à fixer l'extrémité inférieure du tube 50 à la partie supérieure du récipient 12 sous pression. Dans la plupart des cas, le tube
 20 de liaison est réalisé dans une matière relativement cassante et, par conséquent, pour sa protection, le dispositif 54 de support comprend plusieurs tiges extérieures 64 de support dont les extrémités supérieures sont reliées au boîtier 28 et dont les extrémités inférieures sont reliées au raccord 58. A
 25 cet égard, étant donné que ce dernier raccord, son bouchon supérieur 63 et les tiges 64 de support sont généralement en métal, de même que le boîtier 28, il est important d'isoler électriquement ce dernier du récipient 12 qui est également réalisé généralement en métal. A cet effet, des isolateurs 66
 30 en "Teflon" sont convenablement fixés au boîtier 28, entre ce dernier et les tiges 64 de support. De cette manière, les extrémités supérieures des tiges de support peuvent être fixées aux isolateurs, par exemple au moyen de vis, plutôt que directement au boîtier supérieur.

35 La structure de l'ensemble 24 à électrode de référence extérieure ayant été décrite en détail, la description portera à présent sur le mode de fonctionnement de cet ensemble pour mesurer le potentiel entre l'électrode 16



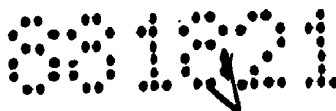
de travail et l'électrode 26 de référence faisant partie dudit ensemble. A cet égard, il ressort des figures 1 et 2 qu'un trajet continu de conduction électrolytique est établi entre les deux électrodes. Ce trajet comprend la solution 14
5 contenue dans le milieu 10, ainsi que la solution 31 qui remplit les boîtiers intérieur et extérieur et le tube 50 de liaison. En conséquence, un potentiel est développé entre ces deux électrodes (le niveau de ce potentiel dépendant de la préparation et de la concentration particulières des deux
10 solutions, ainsi que des propriétés des électrodes) et il peut être mesuré au moyen du voltmètre 29. Il convient de noter que, en l'absence de toute compensation, la pression régnant dans la milieu 10 comprenant l'électrode 16 de travail est sensiblement supérieure à celle régnant dans la
15 chambre 30 qui contient l'électrode 34 de référence, car cette électrode de référence est placée à l'extérieur du milieu sous pression et elle se trouve généralement à la pression ambiante. Cependant, l'ensemble 24 est conçu pour maintenir à l'intérieur de la chambre 30 une pression sensi-
20 blement égale à celle du milieu 10, bien que la pression régnant dans ce dernier puisse varier en fonction des variations de température. Comme indiqué ci-après, ce résultat est obtenu, selon l'invention, par variation du volume total des deux chambres 30 et 48 et du canal 52 en fonction des varia-
25 tions de la pression du milieu 10 de telle manière que la pression régnant dans la chambre la plus haute, c'est-à-dire la chambre 30, soit sensiblement égale à la pression du milieu 10.

Le volume combiné ou total indiqué ci-dessus peut
30 également être modifié par variation du volume de la chambre supérieure 30 en fonction des variations de la pression régnant dans le récipient 12 ou même par variation du volume du canal 52. Cependant, ceci exige la mise en place d'un mécanisme approprié reliant le boîtier 28 ou le tube 50 au réci-
35 pient 12 afin de réagir aux variations de la pression interne du récipient 12 en modifiant physiquement le volume de la chambre supérieure ou du canal. Cependant, selon l'invention, le volume défini par la chambre intérieure 48 est modifié en

fonction des variations de la pression du milieu 10 afin que l'équilibre approprié de pression soit établi, et ce résultat est obtenu sans utilisation de dispositifs supplémentaires, comme décrit ci-dessous.

5 Comme indiqué précédemment, le boîtier 46 est constitué d'une matière souple, de préférence un tube souple en "Teflon". Ce tube doit être suffisamment souple et doit avoir une longueur et un diamètre suffisants pour pouvoir se contracter et se dilater automatiquement sous l'effet des
10 différences de pression entre le milieu 10 et la chambre 48 jusqu'à ce que le volume de cette dernière change suffisamment pour équilibrer les deux pressions. Il est évident qu'à ce moment le tube ne se dilate ni ne se contracte plus, de sorte que son volume interne reste constant tant que l'équi-
15 libre des pressions existe. Ceci exige évidemment que le volume combiné des deux chambres et du canal soit totalement rempli de solution électrolytique 31. Dans une forme de réalisation utilisée réellement, le boîtier souple 46 est constitué d'un tube de "Teflon" d'environ 0,5 mm d'épaisseur et
20 d'environ 10 cm de longueur d'une extrémité reliée à la chambre intérieure à l'autre, le diamètre intérieur de ce tube étant d'environ 6,5 mm. Dans une forme réelle de réalisation de l'invention, le boîtier 46 est placé dans un milieu mis sous une pression comprise entre environ 70 et 77 bars et
25 sous une température de travail typique de 275°C. Un tel milieu peut faire partie d'un réacteur nucléaire à eau sous pression.

Bien que le boîtier 46 supprime les potentiels d'écoulement à l'intérieur de l'ensemble 24 par équilibrage
30 de la pression de la chambre 30 avec celle du milieu 10, il n'élimine pas le gradient de température entre l'extrémité chaude du tube 50 et son extrémité froide. En l'absence de toute compensation, ce gradient de température peut provoquer un décalage de la concentration de la solution électrolytique
35 31, qui est autrement uniforme, pendant l'évaluation. Ceci peut résulter en une variation du potentiel de la jonction liquide thermique le long du tube. Pour assurer le maintien à une valeur stable, c'est-à-dire fixe, du potentiel de cette



jonction liquide thermique, il est nécessaire de s'assurer que la concentration de la solution électrolytique entourant l'électrode de référence reste également uniforme et fixe. Selon l'invention, l'ensemble 24 assume cette fonction par la mise en oeuvre d'un dispositif qui fait varier périodiquement le volume combiné des deux chambres 30 et 48 et le canal 52 d'une quantité légère, mais suffisante et à des intervalles de temps suffisants pour produire un mouvement de la solution électrolytique assez important pour maintenir la concentration à une valeur sensiblement fixe, sans destruction du gradient de température. Dans la forme de réalisation représentée, ce résultat peut être obtenu dans la mise en oeuvre de tout dispositif convenable permettant de faire varier périodiquement le volume du boîtier 46. Cependant, selon l'invention, ce résultat est obtenu par l'utilisation de la pompe volumétrique 22 de refoulement décrite précédemment en regard de la figure 1. En utilisant ce type de pompe pour produire un courant de solution 14 pénétrant dans le milieu 10 et en sortant, on a découvert que cette pression oscillait légèrement au-dessus et au-dessous d'une valeur moyenne dans le milieu 10, à la température particulière de ce dernier. Par exemple, lorsque la pression est normalement de 70 bars et que la température est de 275°C, la pompe 22 fait osciller la pression de $\pm 1,4$ bar. Les pulsations apparaissent de préférence à une cadence comprise entre une pulsation par seconde et une pulsation toutes les cinq secondes. Cependant, il est évident que l'amplitude et la fréquence exactes de l'oscillation dépendent de la conception particulière de l'ensemble 24 et qu'elles peuvent être aisément déterminées à partir des données dans le présent mémoire.

La figure 3 représente un ensemble global 24 comprenant un boîtier 46' et faisant partie d'une forme de réalisation de l'invention ayant réellement travaillé. L'ensemble représenté sur la figure 3 est en tous autres points identique à l'ensemble montré sur la figure 2.

Comme montré sur la figure 3, le boîtier 46' comprend un tube thermorétractable 47 en polytétrafluoréthylène, dont une première extrémité est emmanchée à retrait

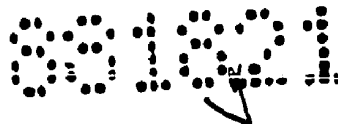
sur un tronçon extrême inférieur du tube 50 en alumine. L'autre extrémité du tube de polytétrafluoréthylène est emmanchée à retrait autour d'une jonction liquide 49 faisant également partie du boîtier. Le tronçon du tube entourant le tube d'alumine passe dans le raccord 58 du type "Conax" afin de réaliser un joint résistant efficacement à la pression entre le tube et le liquide intérieur 31 et entre le tube et la solution 14.

Il convient de noter que la forme préférée de réalisation montrée sur la figure 3 ou celle montrée sur la figure 2 peut être utilisée pour mesurer le potentiel entre l'électrode de travail placée dans le milieu hostile et l'électrode de référence. Il est évident que tout dispositif convenable de mesure de tension peut être utilisé, y compris, par exemple, un dispositif convenablement étalonné pour indiquer le pH du liquide du milieu.

Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées à l'ensemble décrit et représenté sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDECATIONS

1. Ensemble à électrode de référence extérieure destiné à la mesure du potentiel entre une électrode de travail (16) placée dans un conteneur qui contient un milieu (10) à haute température et sous pression, contenant une solution (14) qui supporte une conduction électrolytique, et une électrode (26) de référence disposée à l'extérieur du milieu (10), l'ensemble (24) étant caractérisé en ce qu'il comporte un premier boîtier rigide (28) placé à l'extérieur du milieu (10) et comprenant une première chambre intérieure (30) remplie d'une solution électrolytique (31), une électrode (26) de référence disposée dans cette solution électrolytique, à l'intérieur de la chambre, et destinée à être reliée à un élément (29) de mesure de tension, de même que l'électrode (16) de travail, afin que le potentiel entre les deux électrodes puisse être mesuré, un second boîtier (46) qui comprend une partie flexible disposée en totalité dans le milieu à haute température et sous pression et définissant une seconde chambre intérieure (48) qui est remplie de ladite solution électrolytique, le second boîtier comprenant une jonction liquide (49) située entre le milieu (10) et la seconde chambre afin d'établir un trajet de conduction électrolytique entre les solutions contenues dans ledit milieu et ladite seconde chambre, un tube rigide (50), relié aux premier et second boîtiers, présentant un canal (52) qui établit une communication entre les chambres et qui est rempli de ladite solution électrolytique, ce tube étant réalisé dans une matière qui établit un gradient de température entre les chambres, le long du canal, un dispositif de réglage de pression étant destiné à faire varier le volume combiné des première et seconde chambres et du canal en fonction des variations de pression du milieu afin de maintenir la pression de la première chambre à une valeur sensiblement égale à celle du milieu, le dispositif de réglage de pression comprenant ladite partie flexible, cette dernière étant suffisamment flexible pour faire varier le volume de la seconde chambre en fonction de la pression du milieu afin d'établir lesdites pressions égales.



2. Ensemble selon la revendication 1, caractérisé en ce que la partie flexible entoure la seconde chambre (48).

5 3. Ensemble selon la revendication 2, caractérisé en ce que la partie flexible est constituée d'un tube de polytétrafluoréthylène qui est suffisamment mince pour présenter la flexibilité nécessaire à l'équilibrage des pressions de la première chambre (30) et du milieu (10).

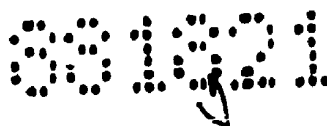
10 4. Ensemble selon la revendication 3, caractérisé en ce que le tube (47) de polytétrafluoréthylène présente une première extrémité qui est fixée de façon étanche autour d'une première extrémité du tube rigide (50), et une extrémité opposée qui est fixée de façon étanche autour de la jonction liquide (49).

15 5. Ensemble selon la revendication 4, caractérisé en ce que le tube (47) est réalisé en polytétrafluoréthylène thermorétractable et emmanché à retrait sur le tube rigide (50) et sur la jonction liquide (49).

20 6. Ensemble selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte un dispositif destiné à maintenir à une valeur sensiblement fixe la concentration de la solution électrolytique dans la première chambre (30), quelle que soit la tendance à l'établissement d'un gradient de diffusion thermique le long du tube (50), afin de maintenir un
25 potentiel fixe de la jonction liquide thermique le long du tube.

30 7. Ensemble selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dispositif de maintien de la concentration comprend un élément (22) destiné à faire varier périodiquement le volume combiné des chambres et du canal, avec une amplitude et à des intervalles suffisants pour produire un déplacement de la solution électrolytique permettant le maintien de ladite valeur sensiblement fixe de la concentration sans destruction dudit gradient de température.

35 8. Ensemble selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dispositif de maintien de la concentration comprend ladite partie flexible et un élément destiné à faire varier la pression dudit milieu de telle manière que la



partie flexible se dilate et se contracte suffisamment pour produire ladite variation périodique du volume combiné des chambres et du canal.

5 9. Ensemble selon la revendication 1, caracté-
risé en ce qu'il comporte un dispositif (54) conducteur du
courant électrique, relié au premier boîtier (28) afin que ce
dernier et le tube rigide (50) soient supportés par l'élément
délimitant le milieu (10), le premier boîtier et l'élément
10 délimitant le milieu (10) étant réalisés dans une matière
conductrice du courant électrique, le tube étant réalisé dans
une matière diélectrique et l'ensemble (24) comprenant des
organes (66) qui isolent électriquement le premier boîtier du
dispositif (54) de support afin d'éliminer les tensions para-
sites pouvant apparaître entre ce boîtier et le dispositif de
15 support.

10. Ensemble à électrode de référence extérieure
destiné à la mesure du potentiel entre une électrode de tra-
vail (16), placée dans un milieu (10) à haute température et
sous pression, contenant une solution (14) qui supporte une
20 conduction électrolytique, et une électrode de référence (26)
disposée à l'extérieur de ce milieu, l'ensemble (24) étant
caractérisé en ce qu'il comporte un premier boîtier (28)
placé à l'extérieur du milieu et comprenant une première
chambre intérieure (30) remplie d'une solution électrolyti-
25 que (31), une électrode (26) de référence placée dans cette
solution électrolytique, à l'intérieur de la chambre, et des-
tinée à être reliée à un élément (29) de mesure de tension,
de même que l'électrode de travail (16), afin que le poten-
tiel entre les deux électrodes puisse être mesuré, un second
30 boîtier (46) qui est placé à l'intérieur du milieu à haute
température et qui délimite une seconde chambre intérieure
(48) remplie de ladite solution, le second boîtier comportant
une jonction liquide (49) située entre le milieu à haute
température et la seconde chambre afin d'établir un trajet de
35 conduction électrolytique entre les solutions contenues dans
le milieu et dans la seconde chambre, un élément (50) de
liaison des chambres délimitant un canal (52) qui fait commu-
niquer les chambres et qui est rempli de ladite solution

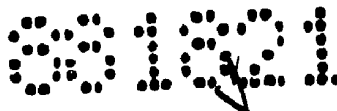
électrolytique, l'élément de liaison établissant un gradient de température entre les chambres, le long du canal, et un dispositif étant destiné à maintenir la concentration de la solution électrolytique contenue dans la première chambre à une valeur sensiblement fixe, quelle que soit la tendance à l'établissement d'un gradient de diffusion thermique le long de l'élément de liaison, afin qu'un potentiel fixe de jonction liquide thermique soit maintenu le long de l'élément de liaison, le dispositif de maintien de la concentration comprenant un élément (22) destiné à faire varier périodiquement le volume combiné des chambres et du canal, avec une amplitude et à des intervalles suffisants pour provoquer un déplacement de la solution électrolytique assez important pour maintenir la concentration à une valeur sensiblement fixe, sans destruction du gradient de température.

11. Ensemble selon la revendication 10, caractérisé en ce que le second boîtier (46) comprend une partie flexible, le dispositif de maintien de la concentration comprenant ladite partie flexible et un élément (22) destiné à faire varier la pression du milieu de telle manière que ladite partie flexible se dilate et se contracte suffisamment pour produire ladite variation périodique du volume combiné des chambres et du canal (52).

12. Ensemble à électrode de référence extérieure destiné à la mesure du potentiel entre une électrode (16) de travail, placée dans un récipient (12) conducteur du courant électrique et renfermant un milieu (10) à haute température et sous pression qui contient une solution aqueuse (14) supportant une conduction électrolytique, et une électrode (26) de référence placée à l'extérieur dudit milieu, l'ensemble (24) étant caractérisé en ce qu'il comporte un premier boîtier métallique et rigide (28) placé à l'extérieur du milieu (10) et présentant une première chambre intérieure (30) qui est remplie d'une solution aqueuse de chlorure de potassium, une électrode (26) de référence qui comprend du chlorure d'argent appliqué sur un fil hélicoïdal d'argent disposé dans la solution de chlorure de potassium, à l'intérieur de ladite chambre, et conçu pour être relié à un élé-

ment de mesure de tension, par exemple un voltmètre (29), de même que ladite électrode (16) de travail, afin que le potentiel entre les deux électrodes puisse être mesuré, un second boîtier (46) qui comprend un tube flexible disposé
5 totalement à l'intérieur du milieu aqueux et délimitant une seconde chambre intérieure (48) qui est remplie de ladite solution de chlorure de potassium, ce second boîtier comprenant une jonction liquide (49) placée entre le milieu aqueux et la seconde chambre afin d'établir un trajet de conduction
10 électrolytique entre les solutions contenues dans le milieu et la seconde chambre, un tube rigide (50) en alumine étant monté entre les premier et second boîtiers et délimitant un canal (52) qui fait communiquer les chambres et qui est rempli de ladite solution de chlorure de potassium, ce tube
15 établissant un gradient de température entre les chambres, le long du canal, un dispositif (54), conducteur du courant électrique, fixant le tube à l'élément délimitant ledit milieu, des supports métalliques (64) reliant le premier boîtier à ce dernier élément et des organes (66) assurant
20 l'isolation électrique entre le premier boîtier (28) et le dispositif de support du tube, un dispositif de réglage de pression étant destiné à faire varier le volume combiné des première et seconde chambres et du canal en fonction des variations de pression du milieu, de manière à maintenir la
25 pression de la première chambre à une valeur sensiblement égale à celle de la pression du milieu, lorsque le second boîtier est logé dans ce dernier, le dispositif de réglage de pression comprenant un tube flexible qui fait partie du second boîtier (46) et qui est suffisamment flexible pour
30 faire varier le volume de la seconde chambre suivant la pression régnant dans le milieu (10) afin d'établir l'égalité des pressions.

13. Ensemble à électrode de référence extérieure destiné à la mesure du potentiel entre une électrode de travail (16), placée dans un logement qui produit un milieu (10)
35 à haute température et sous pression, contenant une solution (14) qui supporte une conduction électrolytique, et une électrode (26) de référence disposée à l'extérieur de ce



milieu, l'ensemble (24) étant caractérisé en ce qu'il comporte un premier boîtier métallique et rigide (28) disposé à l'extérieur du milieu (10) et délimitant une première chambre intérieure (30) qui est remplie d'une solution électrolytique (31) de chlorure de potassium, une électrode (26) de référence disposée dans cette solution d'électrolyte, à l'intérieur de la chambre, et destinée à être reliée à un élément (29) de mesure de tension, de même que l'électrode de travail (16), afin que le potentiel entre les deux électrodes puisse être mesuré, un second boîtier (46) qui comprend un tube flexible logé totalement à l'intérieur du milieu et délimitant une seconde chambre intérieure (48) remplie de ladite solution d'électrolyte, le second boîtier comportant une jonction liquide (49) située entre le milieu aqueux et la seconde chambre, un tube rigide (50) à électrolyte reliant les premier et second boîtiers et délimitant un canal (52) qui fait communiquer les chambres et qui est rempli de ladite solution de chlorure de potassium, ce tube établissant un gradient de température entre les chambres, le long du canal, un dispositif (54), conducteur du courant électrique, supportant le tube en le fixant à un élément contenant ledit milieu (10), un support métallique (64) reliant le premier boîtier (28) à ce dernier élément, des organes (66) isolant électriquement le premier boîtier du dispositif de support du tube, et un dispositif de réglage de pression étant destiné à faire varier le volume combiné des première et seconde chambres et du canal en fonction des variations de la température du milieu, de manière à maintenir la pression de la première chambre à une valeur sensiblement égale à celle de la pression du milieu lorsque le second boîtier est placé dans ce dernier, le dispositif de réglage de pression comprenant ledit tube flexible qui fait partie du second boîtier et qui est suffisamment flexible pour faire varier le volume de la seconde chambre en fonction de la pression dudit milieu afin d'établir l'égalité des pressions.

14. Procédé de suppression des potentiels d'écoulement entre une électrode de travail et une électrode de référence dans un système destiné à mesurer le potentiel



entre l'électrode de référence et l'électrode de travail lorsque cette dernière est placée dans un milieu à haute température et sous pression contenant une solution qui supporte une conduction électrolytique, le procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre un ensemble à électrode de référence extérieure comprenant un premier boîtier rigide qui délimite une chambre extérieure remplie de solution électrolytique, un second boîtier qui comprend une partie flexible et qui délimite une chambre intérieure, et un tube rigide délimitant une chambre intermédiaire qui établit un gradient de température entre les chambres intérieure et extérieure, une jonction liquide étant formée entre le milieu et la chambre intérieure et l'électrode de référence placée dans la chambre extérieure, le procédé consistant également à disposer l'ensemble de manière que le premier boîtier soit placé à l'extérieur du milieu et que le second boîtier soit logé totalement dans ledit milieu, à faire varier le volume de la chambre intérieure par dilatation ou contraction de la partie flexible afin de faire varier le volume de l'ensemble des chambres en fonction des variations de pression du milieu, de telle manière que la pression régnant dans la chambre soit maintenue à une valeur sensiblement égale à celle de la pression du milieu.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste également à maintenir la concentration de la solution électrolytique contenue dans la chambre extérieure à une valeur sensiblement fixe quelle que soit la présence d'une tendance à une diffusion thermique le long de la chambre intermédiaire, afin de maintenir une jonction liquide thermique fixe le long de ladite chambre intermédiaire.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le maintien de la concentration à une valeur sensiblement fixe s'effectue par dilatation et contraction périodique de la chambre intérieure sous l'effet d'un accroissement et d'une diminution périodiques de la pression du milieu.

Bruxelles, le 20 février 1980.

P. Pon. Société dite :

ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC.

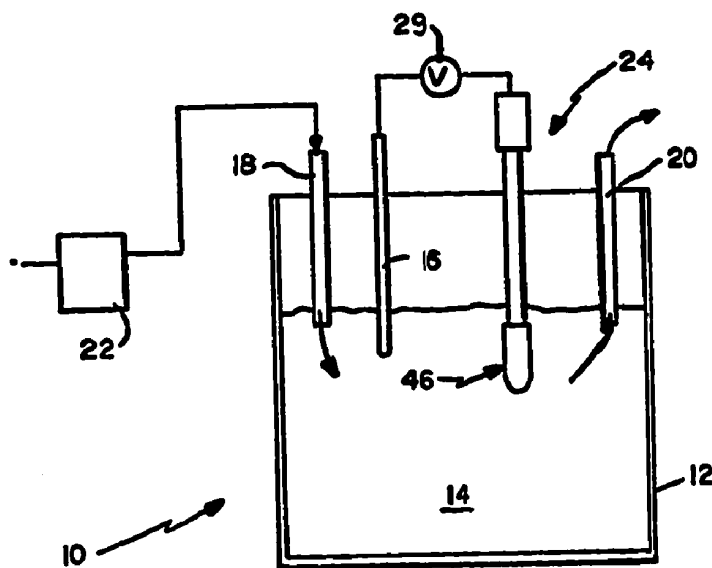


FIG.—1

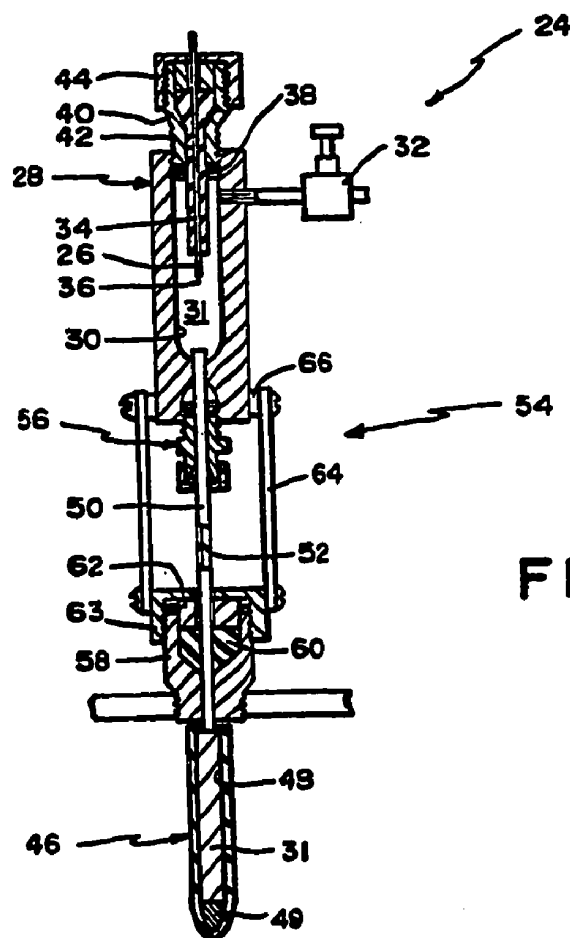


FIG.—2

Bruxelles, le 20 février 1980.
P. Pon. Société dite :
ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC.

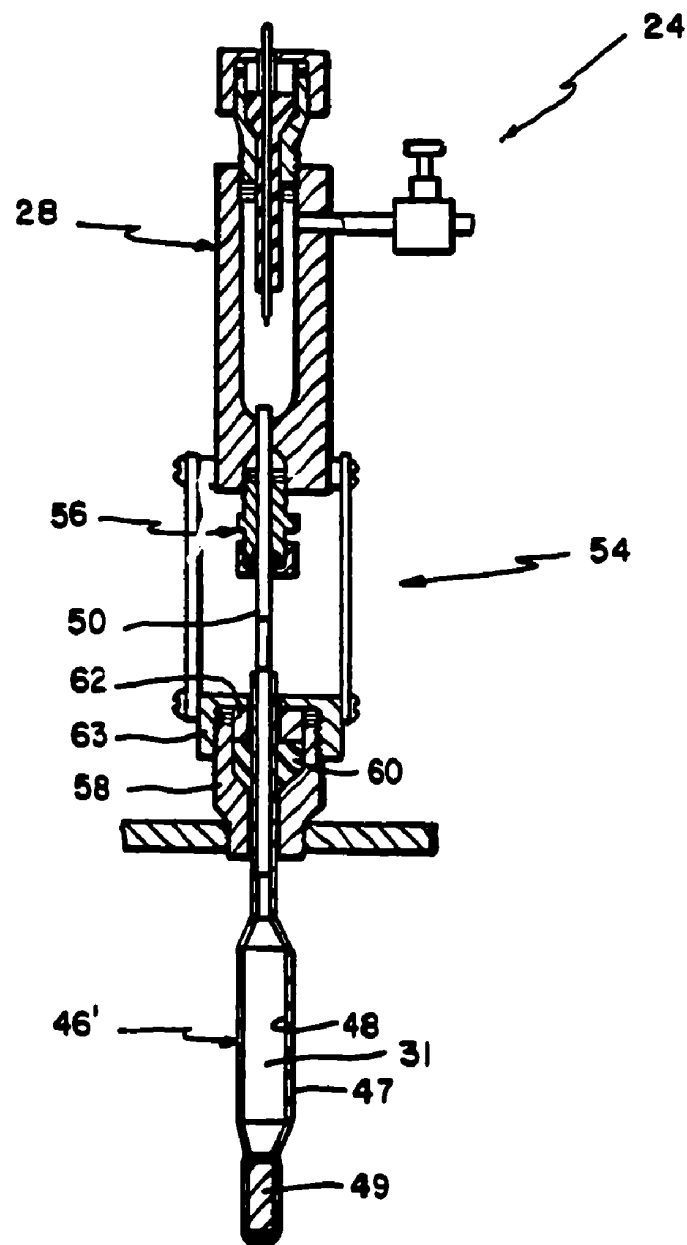


FIG. — 3

Bruxelles, le 20 février 1980.
P. Pon. Société dite :
ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC.