



ESPAÑA

10 ES 11 21 22	NUMERO 289445	10 Y
	FECHA DE PRESENTACION 15 Diciembre 1983	

RE: RD 11747 - Taylor et al

MODELO DE UTILIDAD

16 FEB. 1986

30 PRIORIDADES 31 NUMERO 451.501	32 FECHA 20 Diciembre 1982	33 PAIS Estados Unidos
--	-----------------------------------	-------------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL Int. Cl. G01N 27/00
------------------------	---

54 TITULO DE LA INVENCIÓN "DISPOSITIVO SINTERIZADO DE OXIDO METALICO PARA ELECTRODOS UTILIZADOS EN SISTEMAS ACUOSOS DE ALTA TEMPERATURA"

71 SOLICITANTE (S) GENERAL ELECTRIC COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1 River Road - SCHENECTADY, New York 12305 - Estados Unidos
--

72 INVENTOR (ES) 1) Dale Frederick Taylor. 2) Louis Stanley Sammler.
--

73 TITULAR (ES) La Solicitante

74 REPRESENTANTE D. Julio HERRERO ANTOLIN
--

1 La invención se dirige a artículos útiles -
de óxido metálico sinterizado, y en particular a la -
provisión de zonas porosas en cuerpos no porosos. Uno
de los artículos que aquí se describen es el aloja- -
5 miento para un electrodo de referencia para sistemas
acuosos de alta temperatura.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

 Se describe un artículo de óxido metálico -
sinterizado que comprende un cuerpo no poroso que tie
10 ne por lo menos una zona porosa formada en su inte- -
rior con la forma general de un cilindro hueco, la -
mencionada zona pone los lados opuestos del cuerpo en
comunicación de flujo. Se describe un método para -
producir la zona porosa con un área de sección trans-
15 versal abierta efectiva preseleccionada.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

 Las características de la invención que se
consideran nuevas y no obvias con respecto a la técni
ca anterior, se describen con detalle en las reivindi
20 caciones anexas. Sin embargo, la invención en sí mis
ma, en lo que se refiere a la organización, método de
operación, objetivos y ventajas subsiguientes, puede
entenderse mejor refiriéndose a la siguiente descrip-
ción, tomada conjuntamente con los dibujos que la -
25 acompañan, en los que:

1 Figura 1: es una vista en sección de un electrodo de referencia que emplea un alojamiento de óxido metálico sinterizado construido de acuerdo con una realización de esta invención.

5 Figura 2: es una vista ampliada en sección del extremo del alojamiento de un electrodo, con una pieza macho ahusada insertada de acuerdo al método preferido, antes de la cocción.

MODO Y PROCEDIMIENTO DE FABRICAR Y USAR LA INVENCION

10 La invención se describe aquí en relación con la construcción de un alojamiento cerámico de una sola pieza para un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, apropiado para uso en mediciones en medios acuosos a altas temperaturas y presiones. Los
15 electrodos de referencia convencionales, tales como los descritos por Vermilyea e Indig. (J. Electrochem. Soc., Vol. 119; pag. 39; 1.972), utilizan alojamientos de tetrafluoroetileno, y por lo tanto, son susceptibles de sufrir una rápida penetración de hidrógeno. Los
20 ensayos de una configuración de electrodo de referencia que emplee el alojamiento de una sola pieza de la rigura 1, indican que esta construcción responde bien, tanto en sistemas fluidos como estáticos, a temperaturas y presiones de hasta 290°C por lo menos, y
25 109,5 kg/cm², en presencia de hidrógeno.

1 Para acomodar la operación a tan altas tem-
peraturas, es necesario que se prevea el escape de -
más de un 25% de la solución de electrolito contenida
en el alojamiento del electrodo a 25°C, antes de que
5 el sistema pueda equilibrarse a unos 290°C. Esto se -
logra por medio de la junta microporosa con un área -
de sección transversal efectiva previamente seleccio-
nada de acuerdo a esta invención.

 En cuanto a la figura 1, el electrodo de re-
10 ferencia (10) comprende el alojamiento tubular de cir-
conia sinterizada que se extiende longitudinalmente -
(11) de donde se suspende el electrodo (12). El aloja-
miento 11 se describe como "de una pieza", porque la
porción tubular del mismo está sinterizada, aunque de
15 modo imperfecto, al obturador de ajuste próximo (21).
Este electrodo está elaborado con una plata de gran -
pureza y tiene, el extremo inferior (en el diagrama -
se muestra como una zona oscurecida) recubierto con -
cloruro de plata y sumergido en una solución de elec-
20 trolito de cloruro de potasio (13). El extremo supe-
rior del alojamiento cerámico (11) está provisto de -
un elemento de cierre (14) hecho de tetrafluoroetile-
no, que contiene 40% en peso de circonia para reducir
la expansión y la distorsión a altas temperaturas. -
25 El aislamiento eléctrico del electrodo (12), se com--

1 pleta con el elemento cerámico (16), que facilita la
introducción del elemento 14 dentro del dispositivo -
de cierre, por medio de la aplicación de presión por
pasos de rosca (17). La conexión pileteada (18) aco-
5 moda la instalación del electrodo de referencia (10),
a través de la pared de un recinto que contiene un --
sistema acuoso, en el cual se han de tomar las medi--
ciones (por ejemplo, el pH).

 El uso de un electrodo de referencia que em-
10 plee un alojamiento vítreo para la medición del pH, -
está ilustrado en la Patente norteamericana de Niedrach,
nº 4,264,424. La membrana sensible al pH del sensor -
de iones de hidrógeno de Niedrach está hecha de cerá-
mica conductora de iones de oxígeno, tal como la de -
15 circonia estabilizada. La Patente de Niedrach se in-
corpora por referencia a la presente.

 En la Patente norteamericana nº 3,429,962,
de Krystyniak, se describen varias composiciones de -
polvo de óxido metálico. En la práctica de esta in--
20 vención, los polvos se aglutinaron en un cuerpo de la
forma deseada por medio de una presión isostática de
1.095 kg/cm², y el cuerpo resultante fué entonces pre-
cocido al aire a 1.250°C durante 1 hora.

 El cuerpo precocido de óxido metálico está
25 dotado de un agujero que lo atraviesa y que ha de ser

1 cerrado, un obturador precocido de tales dimensiones -
que se ajuste en este agujero es insertado en el agu-
jero, y el conjunto resultante se cuece. El cocido -
sinteriza los miembros de óxido metálico precocido de
5 este conjunto, haciéndolos no-porosos, con el obtura-
dor rodeado por y sinterizado imperfectamente al cuer-
po de óxido metálico.

La composición cerámica preferida para la -
fabricación del alojamiento (11) (que incluye al obtu-
10 rador 21), emplea un 5% en peso de óxido de calcio -
como agente estabilizador de la circonia, añadiendo -
un 2% de alúmina. Esta favorece la sinterización de
la fase líquida de los óxidos metálicos, y elimina la
porosidad conectada.

15 Cualquier rastro de alúmina en las superfi-
cies externas del alojamiento sinterizado es elimina-
do mediante la exposición al agua a 288°C, dejando una
estructura muy estable, inerte, no porosa y eléctrica-
mente aislante (a 288°C). En algunos casos, la porosi-
20 dad conectada se extiende a la superficie exterior lo
suficiente como para permitir el uso del alojamiento
sin ninguna otra modificación. En circunstancias en
las cuales las características de comunicación de flu-
jo del anillo sean tales que haya insuficiente porosi-
25 dad como para acomodar los significativos cambios en

1 la densidad de la solución acuosa a la temperatura de
operación que requiere que la solución pueda escapar
de la cámara del electrolito, en ese caso, ello puede
ser obviado fácilmente por el procedimiento de cortar
5 de modo secuencial finas rodajas (de un grosor aproxima-
do de 2,5 mm) del extremo terminal de la porción tu-
bular del alojamiento 11 y obturador de ajuste próxi-
mo 21 imperfectamente sinterizado a la misma unifíca-
dos. De esta manera puede incrementarse la porosidad
10 conectada entre el interior y el exterior del aloja-
miento por vía del anillo poroso. Una prueba simple
para determinar si se ha obtenido el grado de porosi-
dad necesario, es aplicar un gas (por ejemplo, nitró-
geno) a una presión de unos $0,75 \text{ kg/cm}^2$ al interior -
15 del alojamiento, y observar la cantidad de burbujas -
que se formen en una fina película de agua en la su-
perficie exterior del anillo.

 Puede determinarse una indicación del área
efectiva transversal abierta del anillo poroso, mi-
20 diendo la impedancia eléctrica a temperatura constan-
te. Así, tales medidas han sido realizadas con el -
alojamiento (11) descansando con su punta en contacto
con el fondo de un recipiente de acero inoxidable lle-
no de una solución acuosa, que contenía 0,1 mol. ClK,
25 al mismo nivel que una solución idéntica en la cámara

1 electrolítica dentro del alojamiento (11). Se usó el
valor de la resistencia eléctrica entre el recipiente
y un hilo de platino que toca al obturador (21) en su
superficie interna para calcular el área de la sec-
5 ción transversal y diámetro del agujero redondo equi-
valente al largo del obturador. En la Tabla 1 se dan
ejemplos de los resultados de tales medidas de impe-
dancia.

 Entre los símbolos: ρ es la resistividad,
10 (Ohm.cm) y κ es la conductividad del ClK.

15

20

25

TABLA 1

LECTURA DE LOS NIVELES DE IMPEDANCIA EN CIRCONIA
ALOJAMIENTOS DE ELECTRODO DE REFERENCIA

	<u>Largo del ob- turador (mm)</u>	<u>Resistencia ($\kappa\Omega$)⁽¹⁾</u>	<u>A(cm²)⁽²⁾</u>	<u>d(μm)⁽³⁾</u>
1	4.0 \pm 0.5	77.0 \pm 0.05	4.25 x 10 ⁻⁴	233
2	2.5	200 \pm 2	1.04 x 10 ⁻⁴	115
3	1.8	270 \pm 10	0.54 x 10 ⁻⁴	83
4	2.0	250 \pm 30	0.66 x 10 ⁻⁴	92

1.- 0.1 m ClK, 1000 Hz, 21,8°C, 1,21 x 10⁻² ohm⁻¹ cm⁻¹.

2.- $R = \rho l/A$, $A = 1/R \kappa$ para una sección transversal uniforme A, largo l.

3.- $d = (4A/\pi)^{1/2}$, es el diámetro de un cilindro redondo de sección A.

1 La exactitud de las medidas tomadas de este modo, depende de que se llene del todo la porosidad - continua de la zona anular. La caracterización por flujo de gas es más simple y más rápida.

5 La figura 2 ilustra una realización preferida de esta invención. En lugar de emplear un obturador de óxido metálico precocido mecanizado en forma - de un cilindro regular, el obturador (25) está ligeramente ahusado (característica muy acentuada en el dibujo). De la misma manera ya descrita, el obturador se coloca dentro del ánima uniforme de un tubo (11) - antes de que con la cocción, la cerámica tome sus dimensiones finales. El conjunto sometido a cocción posee un anillo poroso con una porosidad de gradación - sustancialmente uniforme. Así, las sucesivas finas rodajas cortadas del extremo del tubo (11) van dejando expuestas en el anillo regiones sinterizadas más y más imperfectamente, asegurando de esta manera la selectividad de la porosidad deseada en el producto terminado.

10

15

20

 Aunque esta invención ha sido ilustrada describiendo el método de preparación de una zona porosa en forma de un cilindro hueco, la invención es igualmente aplicable a la preparación de otras formas geométricas, y producirá porosidad preseleccionada por -

25

1 sinterización en cuerpos o paredes de óxidos metáli--
cos no porosos. Un ejemplo de un uso para un reci--
piente de óxido metálico sinterizado, provisto de va-
rias de estas zonas porosas, sería un espárrago para
5 la introducción de un gas en un medio líquido. La in-
vención, por supuesto, no se limita a ningún óxido me-
tálico o mezclas de óxidos metálicos en particular.

Descrito el objeto de la presente invención
en sus distintas partes, se declara que lo que consti-
10 tuye la esencialidad del mismo, es lo que se concreta
en las siguientes:

15

20

25

1

REIVINDICACIONES

5

10

15

1.- Dispositivo sinterizado de óxido metálico para electrodos utilizados en sistemas acuosos de alta temperatura, que comprende un cuerpo definido al menos en parte por dos superficies principales y opuestas, dotado de una pluralidad de regiones de óxido metálico sinterizado, no porosas, y al menos una región porosa de óxido metálico imperfectamente sinterizado en el mismo; adoptando cada zona la forma general de un cilindro hueco que define una de dichas regiones no porosas encerradas en el mismo, y que posee una segunda región no porosa contigua a su borde exterior, estando dotada dicha región porosa de una superficie de sección transversal abierta efectiva preleccionada y que se extiende en el interior de dicho cuerpo a una distancia suficiente para colocar a dichas superficies principales opuestas de dicho cuerpo en comunicación de flujo, a través de dicha región porosa.

20

2.- Dispositivo según la Reivindicación 1, en el cual dicho cuerpo adopta la forma de un tubo longitudinal cerrado en uno de sus extremos y la región porosa está situada en dicho extremo cerrado.

25

3.- Dispositivo según la Reivindicación 2, en el cual el óxido metálico de todas las regiones de

1 óxido metálico es óxido de circonio estabilizado.

 4.- Dispositivo según la Reivindicación 1,
que incluye un receptáculo cerrado para el electrolito
que contiene electrolito líquido y un electrodo se
5 parado de dicho alojamiento, estando el electrolito -
 líquido contenido en dicho receptáculo en comunica- -
 ción de flujo con el exterior de dicho alojamiento so
 lamente a través de a) una zona porosa imperfectamen-
 te sinterizada de óxido metálico que tiene una sección
10 transversal abierta de superficie efectiva preseleccionada,
 adoptando dicha región porosa la forma general
 de un cilindro hueco que se extiende a través de la -
 pared de dicho óxido metálico no sinterizada de dicho
 alojamiento.

15 5.- Dispositivo según la Reivindicación 4,
 donde el alojamiento es un elemento tubular de exten-
 sión longitudinal y la zona porosa está localizada en
 un extremo cerrado del mismo.

20 6.- Dispositivo según la Reivindicación 5,
 donde la construcción del electrodo en contacto con -
 el electrolito es de plata/cloruro de plata, y el -
 electrolito líquido comprende una solución de cloruro
 de potasio.

25 7.- Dispositivo según las Reivindicaciones
 1 ó 4, donde la región porosa posee una gradación de

1 porosidad sustancialmente uniforme.

8.- "DISPOSITIVO SINTERIZADO DE OXIDO METALICO PARA ELECTRODOS UTILIZADOS EN SISTEMAS ACUOSOS - DE ALTA TEMPERATURA", todo ello según queda sustancialmente descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 de diciembre, 1983

JULIO HERRERO

p.p.

Talavera

10

15

20

25

FIG. 1

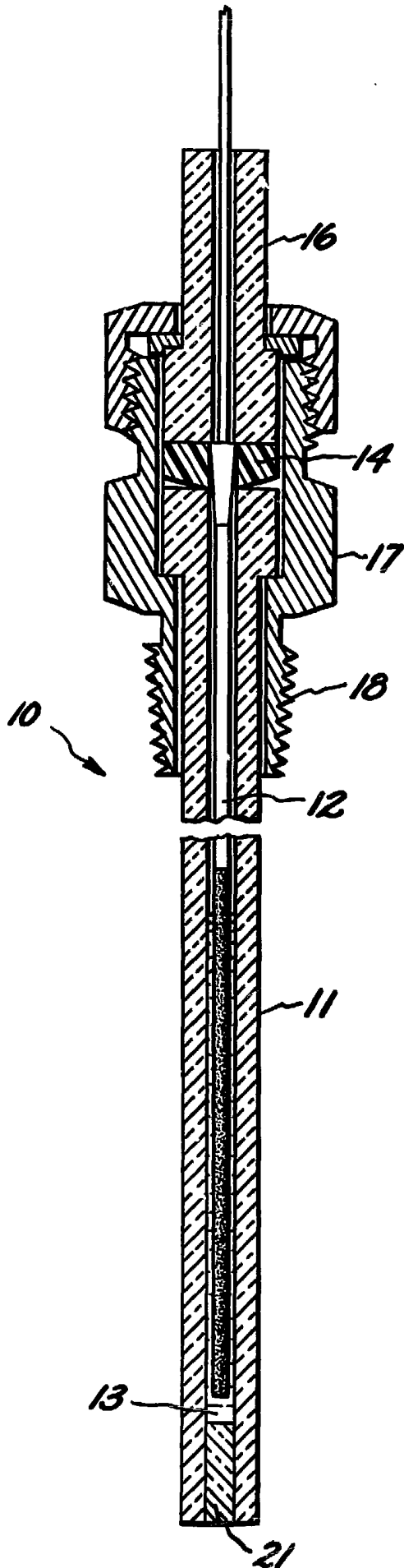
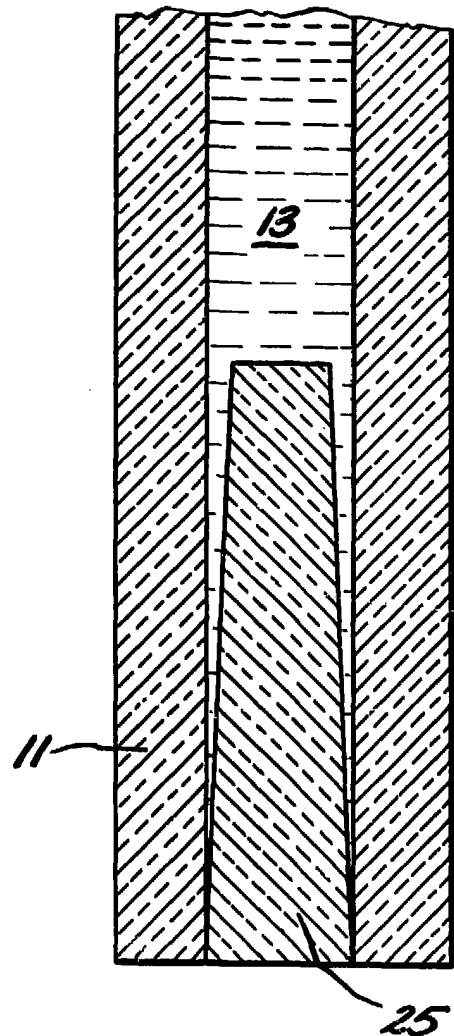


FIG. 2



Madrid, 15 DIC. 1983

Julio Ferrero
P. P.

Talla Stone