



P.- 34.428

B. 2003.3 FP/MD

337519

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 3 de Marzo de 1.967, con el número 337.519

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 29, rue de la Fédération, París, Francia, por:

"DISPOSITIVO DE CELULA ELECTROLITICA DE REFERENCIA".

El presente invento, debido a los Srs. Marcel Le Peintre, Calude Mahieu y Jacques Monjou, concierne a una célula electrolítica de referencia, utilizable en medio acuoso a temperaturas que pueden rebasar 300°C, y destinada al estudio de las propiedades electroquímicas de cualesquiera metales en los electrolitos a elevada temperatura y, en particular, al estudio de la corrosión acuosa de diversas aleaciones metálicas a elevada temperatura por medio de las curvas intensidad-potencial.

5

10

Se sabe que los métodos de estudio electroquímico-



co de la corrosión requiere la utilización de un electrodo de referencia; en el caso en que estas aleaciones están a temperatura elevada, por ejemplo del orden de 250°C, este electrodo de referencia debe poder funcionar eficazmente hasta tal temperatura y bajo presión de hidrógeno. El electrodo de referencia clásico Ag, Ag Cl, contenido en vidrios borosilicatados, no puede convenir, por que la presencia de iones Cl^- y $Si O_3^{--}$ en la solución, es susceptible de perturbar los fenómenos estudiados.

Un electrodo de referencia Ag, Ag SO_4 , podría convenir hasta un poco menos de 150°C, pero se comprueba que a partir de esta temperatura y bajo presión de hidrógeno, el sulfato de plata se reduce al estado de plata metálica. El electrodo no puede, pues, ser ya utilizado,

Ahora bien, la solicitante ha comprobado que el electrodo de referencia Pb Pb SO_4 ya utilizado hasta 60°C, podría ser utilizado eficazmente hasta una temperatura de por lo menos 250°C, a condición de estar asociado con una célula de un material susceptible de resistir térmica y químicamente las condiciones que le son impuestas.

El presente invento concierne a una célula electrolítica de referencia utilizable en medio acuoso a temperaturas que pueden rebasar 300°C, y destinada al estudio de las propiedades electroquímicas de cualesquiera metales en electrolitos a elevada temperatura, estando caracterizada dicha célula de referencia por el hecho de que está constituida, por una parte, por un electrodo de referencia que consiste en un elemento de plomo sumergido en una solución de ácido sulfúrico y alojado en un bloque realizado de un material susceptible de resistir térmica



5 y químicamente las soluciones alcalinas y ácidas a tales temperaturas y, por otra parte, por un elemento tubular fijo, por uno de sus extremos, a dicho bloque y destinado a ser aplicado, por su otro extremo, por medio de un primer elemento poroso, a una muestra de metal a estudiar que desempeña la misión de segundo electrodo, conteniendo dicho elemento tubular una solución electrolítica que está a continuación de la solución de ácido sulfúrico en la cual está sumergido el elemento de plomo, y separado de ésta por un segundo elemento poroso, siendo este elemento tubular y los dos elementos porosos de un material que tiene las mismas propiedades de resistencias térmica y química que aquél de que está hecho dicho bloque.

15 Para temperaturas que no rebasan el 300°C, el material utilizado es ventajosamente "teflon" (politetrafluoretileno) y el elemento poroso es de "teflon"poroso. Más allá de 300°C, este material es ventajosamente un producto fritado, por ejemplo circona estabilizada con las tierras raras, y especialmente circona estabilizada con el óxido de itrio.

20 La célula de referencia según el invento se utiliza ventajosamente y en asociación con una célula electrolítica, uno de cuyos electrodos está constituido por una placa de metal en la cual cuyas propiedades electroquímicas a elevada temperatura se quieren estudiar, y que representa el extremo de una cadena electrolítica, cuyo otro extremo es el electrodo de referencia de la célula de referencia.

30 Otras características y ventajas del presente invento resaltarán de la descripción que sigue, hecha en



relación con los dibujos anejos y que ofrece, a título explicativo, pero en modo alguno limitativo, una forma de realización de la célula de referencia según el invento.

En estos dibujos:

5 - la figura 1 es una vista en corte vertical de la célula de referencia según el invento, montada sobre una célula electrolítica, y

 - las figuras 2 y 3 son dós gráficos relativos al estudio de las características del electrodo de referencia de la célula de referencia según el invento.

10

La célula de referencia según el invento, tal como se representa en A en la figura 1, está instalada, con ayuda de montantes 6 y 7, encima de una célula electrolítica B, y la canalización 19 de su elemento tubular 15 1 llena del electrolito, termina en una junta 20 de "teflon" poroso en contacto con uno de los electrodos (2) de la célula B, que consiste en una placa de metal que es la muestra en la cual se quieren estudiar las propiedades electroquímicas (por ejemplo, estudio electroquímico de la corrosión) a temperatura elevada.

20

El segundo electrodo de la célula B está representado en 3; las referencias 4 y 5 designan las llegadas de la corriente de la célula B. Estas llegadas de corriente están envueltas en "teflon". Los electrodos 2 y 3 están sumergidos en una solución electrolítica 8 de superficie libre 9, en circulación (flecha F), pudiendo ser dicha solución, en la cual se mide la variación de las propiedades electroquímicas de la muestra 2 a una temperatura determinada, un electrolito cualquiera (ácido, base o sal).

25

30

La célula de referencia según el invento (A) es-



tá constituida esencialmente, por una parte, por un electrodo de referencia 10, que consiste en un elemento de plomo 11 sumergido en una solución de ácido sulfúrico 12 y alojada en un bloque 13 y, por otra parte, por el elemento tubular 1.

Conforme al invento, este bloque 13 y el elemento tubular 1 son de un material susceptible de resistir térmica y químicamente a las soluciones electrolíticas, a temperatura elevada, de la cadena electrolítica que va del elemento de plomo 11 a la placa metálica 2 a estudiar.

Siendo la temperatura, por ejemplo, de 250°C, el material utilizado es ventajosamente "teflon" (politetrafluoretileno). Más allá de 300°C, este material sería ventajosamente un producto fritado, por ejemplo circona estabilizada con tierras raras, y especialmente circona estabilizada con el óxido de itrio.

El bloque 13 de la célula de referencia A incluye, además del recipiente 14 que contiene la solución de ácido sulfúrico 12 del electrodo de referencia 10, un recipiente 15 destinado a recibir una solución electrolítica, dos grifos 16 y 17 de "teflon" (por ejemplo grifos cónicos) y un elemento poroso 18, por ejemplo de "teflon" poroso, que une estos dos grifos.

Este elemento poroso 18 permite realizar una continuidad eléctrica y se opone a una emigración importante de los iones. De este modo, la concentración de los iones es practicamente constante en cada uno de los recipientes 14 y 15. El grifo 17 puede comprender una parte móvil sin orificio (como se representa en la figura 1), es-



tando asegurada entonses la continuidad eléctrica por la película líquida que rodea esta parte móvil.

El destino de la célula de referencia \bar{A} según el presente invento, es, esencialmente, permitir el estudio de las propiedades electroquímicas en medio acuoso de la placa metal 2 a elevada temperatura (por ejemplo a 250°C), estando constituida esta placa 2, por ejemplo, por una aleación.

El estudio efectuado, es por ejemplo, el de las curvas de polarización de dicha placa 2.

Conforme al invento, se trata, para efectuar tal estudio, de realizar una cadena electrolítica que va del elemento de plomo 11 a la placa 2 estudiada.

Esta cadena electrolítica está constituida por el conjunto siguiente de conductores dispuestos en serie: elemento 11 de plomo, solución de ácido sulfúrico 12, elemento poroso 13, elemento tubular 1 (siendo estos dos últimos elementos termica y químicamente resistentes) y placa metálica 2 estudiada que desempeña la misión de segundo electrodo, estando llenos el elemento poroso 13 y el elemento tubular y de una solución electrolítica que no da lugar a potenciales de unión demasiado elevados con H_2SO_4 : (por ejemplo, una solución de SO_4K_2 , KCl o KNO_3).

La célula de referencia A según el invento permite estudiar las propiedades electroquímicas de metales en medio acuoso y a temperaturas que pueden rebasar 300°C , con una excelente fidelidad.

Sus cualidades notables a elevada temperatura que no poseen los electrodos de referencia conocidos (electrodos Ag , AgSO_4 o electrodos Ag , AgCl) han sido recono-



cidas por la solicitante después de pruebas diversas expuestas a continuación, Estas pruebas han sido efectuadas con ayuda del bloque 13 (es decir, de la célula A sin el elemento tubular 1) tal como se representa en la parte superior de la figura 1:

5

a) Contraste de la célula de referencia: se coloca el bloque 13 en un autoclave de acero inoxidable que posee pasos de corriente aislados y realizados de vidrio soldado sobre una varilla de tungsteno; el aislamiento de estos pasos en atmósfera húmeda a 250°C, con relación a la masa del autoclave, está comprendido entre 0,8 y 1,2 M. Una regulación permite mantener constante la temperatura del bloque 13, con aproximación de 2°C; se mide el potencial por medio de un milivoltímetro registrador de alta impedancia de entrada.

10

15

Estando lleno el recipiente 14 de una solución de ácido sulfúrico 12, en la cual está sumergido el elemento de plomo 11 (estos elementos son característicos del invento), se llena el recipiente 15 de una solución de ácido clorhídrico en la cual se coloca un electrodo de AgCl (no representada en la figura 1), después de haber introducido el elemento poroso 18 de "teflon" previamente impregnado de una solución de K_2SO_4 . Se estudia entonces la cadena electrolítica constituida como sigue:

20

25

$Ag, AgCl/HCl (0,1 m)/K_2SO_4/H_2SO_4 (0,05 m)/Pb, SO_4 Pb$; el potencial de la pila (I) así realizado a 250°C es $E = + 0,567 \pm 0,005 V$ (m designa el número de moles por kilogramo de solución).

30

Los potenciales medidos a diversas temperaturas están dados por la tabla siguiente y representados en la



figura 2:

t (°C)	25	100	150	200	250
E (mV)	+567	+570	+560	+535	+500 ± 10

5 Es posible, a partir de estos resultados, obtener un contraste con relación al electrodo de hidrógeno.

b) Prueba de estabilidad:

Se utiliza una única solución de ácido sulfúrico (0,05 m) mantenida a 250°C, y se sumergen en los recipientes 14 y 15 electrodos de plomo idénticos.

10 Se comprueba que estos elementos presentan una diferencia de potencial muy pequeña, como máximo ± 10 mV.

c) Prueba de fidelidad:

15 Con la cadena constituida como en el caso (a), se calienta hasta 250°C y luego se enfría hasta la temperatura de partida. Se comprueba que el potencial de la pila (I) es el mismo al final de la operación que al comienzo, con aproximación de 10 mV.

d) Prueba de reversibilidad:

20 Se realiza en el bloque 13 la cadena electrolítica H_2Pt/H_2SO_4 (0,05 m)/ $PbSO_4$, Pb .

Si se hace atravesar el electrodo de Pb, $PbSO_4$ (que es característico del invento) durante 5 minutos, por una corriente creciente hasta 0,3 mA.cm⁻², se comprueba que, después de haber cortado el circuito, el equilibrio entre los dos electrodos se restablece en menos de un minuto. Los resultados son idénticos, si se invierte la corriente.

25 La figura 3 muestra la reversibilidad del electrodo de plomo (característica del invento) a 250°C.

30 e) Prueba de polarización:

337519



Con la cadena constituida como en (B), se impone una diferencia de potencial de 200 mV durante 10 minutos, por medio de un potencióstato entre los dos electrodos idénticos de plomo, y luego se suprime esta diferencia de potencial. Se comprueba que la tensión residual disminuye rápidamente y se anula al cabo de 5 minutos.

Estas diversas pruebas constituyen la prueba de las cualidades de fidelidad a elevada temperatura del electrodo de referencia de la célula según el invento, e indican que este electrodo conviene perfectamente al estudio de las propiedades electroquímicas de metales en medio acuoso y a temperatura elevada. Este electrodo no polarizable de muestras de una estabilidad y de una reversibilidad excelente para una utilización práctica, y en particular para el estudio de la corrosión acuosa de diversas aleaciones a temperaturas que pueden rebasar de 300°C.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 7 de Abril de 1.966 con el número 56.920, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

337519



5 1.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia utilizable en medio acuoso a temperaturas que pueden rebasar 300°C y destinado al estudio de las propiedades electroquímicas de cualesquiera metales en electrolitos a elevada temperatura, estando caracterizada dicha célula de referencia por el hecho de que está constituida por una parte, por un electrodo de referencia que consiste en un elemento de plomo que está sumergido en una solución de ácido sulfúrico y alojado en un bloque realizado de un material susceptible de resistir térmica y químicamente a las soluciones alcalinas y ácidas a tales temperaturas y, por otra parte, por un elemento tubular fijado, por uno de sus extremos, a dicho bloque, y destinado a ser aplicado, por su otro extremo, por medio de un primer elemento poroso, a una muestra de metal a estudiar que desempeña la misión de segundo electrodo, conteniendo dicho elemento tubular una solución electrolítica que está a continuación de la solución de ácido sulfúrico en la cual está sumergido el elemento de plomo y separada de ésta por un segundo elemento poroso, siendo este elemento tubular y los dos elementos porosos de un material que tiene las mismas propiedades de resistencia térmica y química que aquél de que está hecho dicho bloque.

25 2.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para temperaturas que no rebasan 300°C, el material utilizado es politetrafluoretileno (teflon).

30 3.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que los dos elementos porosos son de politetra-

3375 19



fluoretileno poroso.

5 4.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para temperaturas mas allá de 300°C, el material utilizado es un producto fritado.

5.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el producto fritado está estabilizado con las tierras raras.

10 6.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que este producto fritado es circona estabilizada con el óxido de itrio.

15 7.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza en asociación con una célula electrolítica en que uno de los electrodos está constituido por una placa de metal cuyas propiedades electroquímicas a elevada temperatura se quieren estudiar, y que representa el extremo de una cadena electrolítica cuyo otro extremo es el electrodo de referencia de la célula de referencia.

20 8.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el segundo elemento poroso tiene por misión asegurar una continuidad eléctrica y se opone a una emigración importante de los iones.

30 9.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que un grifo está intercalado entre el segundo elemento poroso y la solución de ácido sulfúrico en la cual

337519



está sumergido el elemento de plomo.

10.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia, según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que este grifo comprende una porción móvil sin orificio.

5

11.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el segundo elemento poroso está impregnado de una solución de K_2SO_4 .

10

12.- Dispositivo de célula electrolítica de referencia.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

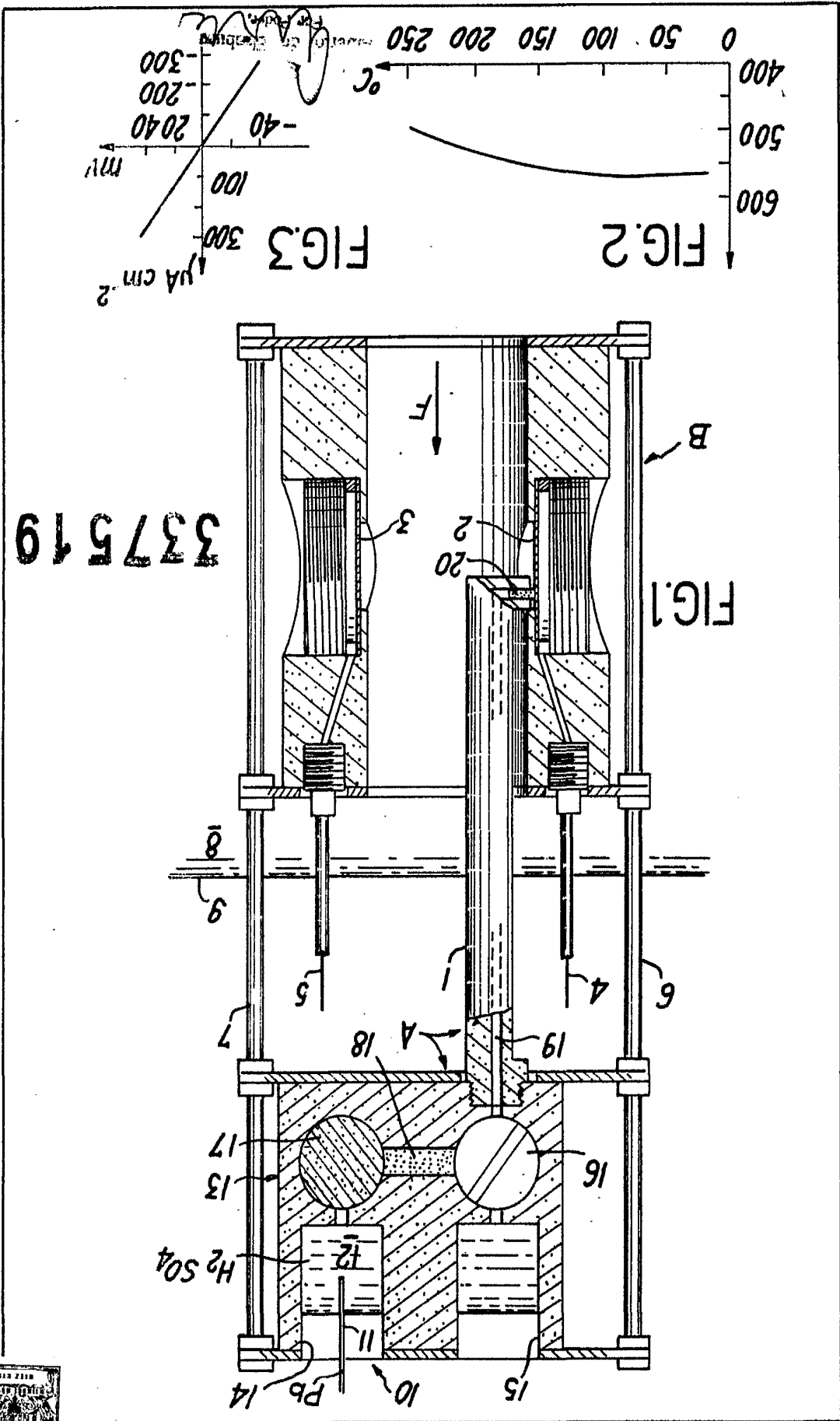
18 ABR 1967

P.A.

Alberto de Echeburu
for P.A.

20

337519



337519

