

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO 456.014	⑬ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 17-2-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.148
PC-2876/SPH/C

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO 659.642	20-2-76	E.U.A.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C25B	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

⑤④ TITULO DE LA INVENCION "UN ELECTRODO DE REFERENCIA PARA USO EN MEDIOS ACUOSOS A ALTA TEMPERATURA Y PRESION"

⑦① SOLICITANTE (ES) INCO EUROPE LIMITED
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Thames House, Millbank, Londres, S.W.1, Inglaterra

⑦② INVENTOR (ES) Ingrid Joan Magar y Patrick Evan Morris

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

La presente invención se refiere a un electrodo de referencia, y en particular a un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata para medidas de corrosión electroquímica en disoluciones acuosas a alta presión y a alta temperatura:

Con la llegada de los sistemas de generación de energía eléctrica que funcionan a temperaturas y presiones cada vez mayores, se ha hecho deseable medir el fenómeno electroquímico relacionado con los procesos de corrosión que tienen lugar en estos sistemas. Los metales sumergidos en medios ambientes acuosos forman películas de óxidos metálicos que pueden afectar al comportamiento de corrosión del metal. Por ejemplo, la naturaleza de la película de óxido metálico, su grado de porosidad, composición, estequiometría, espesor, etc., puede afectar todos ellos al potencial de la superficie del metal. Estas características pueden medirse comparando la diferencia de potencial entre una pieza de ensayo del metal y un electrodo patrón. Usando un electrodo de referencia patrón, es posible comparar metales en una escala termodinámicamente útil, y las gráficas de potencial en función del tiempo, y de potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente, por ej. una curva de polarización, son útiles para estudiar la resistencia a la corrosión de un metal. Un electrodo de plata/cloruro de plata proporciona un patrón útil para medidas electroquímicas. En su forma más sencilla, un electrodo de plata/cloruro de plata consta de un alambre de plata que tiene un recubrimiento de cloruro de plata, un compuesto relativamente insoluble, sumergido en un electrolito que es una disolución acuosa diluida de una sal de cloruro conteni

da en un recipiente adecuado. El recipiente está conectado con una disolución acuosa que se está sometiendo a ensayo por medio de un empalme líquido, de forma adecuada. Un tipo corrientemente usado comprende un tubo estrecho en el que se encuentran el electrolito y la disolución de ensayo, conocido como puente. Se conecta un conductor procedente del alambre de plata, que proporciona un trayecto conductor de electrones, con la pieza de ensayo, a través de un electrómetro, un instrumento de medida sensible. La diferencia de fuerza electromotriz se mide con el electrómetro.

La medida del potencial de electrodo en disoluciones acuosas en condiciones de temperatura y presión normales es un procedimiento relativamente sencillo y directo. Sin embargo, a alta temperatura, por ej. 300°C, altas presiones, por ej. 14.000 kilopascales (KPa), y períodos de tiempo relativamente largos, por ej. más de dos meses, no son aplicables los métodos conocidos de medida de las características de polarización.

Un intento de solución al problema de la medida del potencial de electrodo en disoluciones acuosas a altas temperaturas y presiones es incorporar el electrodo de referencia en el medio ambiente a presión en el que trabaja, en las mismas condiciones que el resto de la pila electroquímica. Sin embargo, como puede existir una diferencia de presión entre el sistema acuoso a presión y la cavidad del electrodo, los electrodos convencionales de plata/cloruro de plata están sujetos a condiciones de circuito abierto, a causa de la formación de burbujas en el empalme líquido. Estas burbujas pueden formarse a causa de la aglomeración de gas absorbido o por difusión de gas a través de

la pared del empalme líquido a la cavidad de baja presión. Esta diferencia de presión puede causar, además, un colapso del cuerpo del electrodo.

El electrolito usado en un electrodo de referencia de plata-cloruro es generalmente la sal soluble de un cloruro en disolución diluída. Como la presencia del ión cloruro un contaminante que incluso en pequeñas proporciones en la disolución que se está midiendo, por ej. 5 ppm., puede alterar la resistencia del material a la corrosión, es deseable minimizar las fuentes potenciales del ión cloruro. Por consiguiente, la vida útil de los electrodos convencionales de plata/cloruro de plata está limitada por el período de tiempo requerido para la migración del ión cloruro desde la cavidad de la pila, a través del empalme líquido, a la disolución acuosa de ensayo. La solución general al problema de la contaminación con ión cloruro del electrodo de plata/cloruro de plata ha sido alargar el empalme líquido, alargando así el período de tiempo requerido para que los iones cloruro migren desde el cuerpo del electrodo al medio ambiente acuoso. Sin embargo, esta solución no es enteramente adecuada, porque la mayor longitud del puente aumenta la probabilidad de las condiciones de circuito abierto a causa de la formación de burbujas, y aumenta sustancialmente la resistencia eléctrica del puente.

El objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata que puede emplearse de modo útil en medios ambientes acuosos a alta temperatura y alta presión.

Según la presente invención, un electrodo de referencia para uso en medios acuosos a altas temperaturas

y presiones comprende un alojamiento hecho de un material plástico expandible por el calor, un alambre de plata montado de modo fijable en el alojamiento, estando una parte del alambre cubierta por una perla de cloruro de plata, y el alambre sumergido en una disolución de electrolito de cloruro soluble; al menos un empalme líquido que consta de un puente formado por un haz de fibras fuertemente comprimido por una vaina de plástico contraída térmicamente y formando un cierre hermético con el alojamiento, de modo que el electrolito puede comunicarse con un medio acuoso exterior que se somete a ensayo, y una comunicación con el exterior, en la pared del alojamiento, de un tamaño tal que las presiones interior y exterior del electrodo son sustancialmente iguales a temperaturas de hasta alrededor de 300°C, pero tal que por encima de esta temperatura la expansión del alojamiento hace que se cierre herméticamente la comunicación con el exterior. La comunicación del alojamiento con el exterior permite la igualación de las presiones dentro y fuera del electrodo durante el período que va desde que el electrodo se instala dentro del medio en ensayo hasta que alcanza la presión y la temperatura de trabajo, e impide que el electrodo se colapse durante este período. Además se ha encontrado que el uso de la comunicación con el exterior en conjunción con un empalme líquido que consta de un haz de fibras fuertemente comprimido dentro de una vaina de plástico contraída por calor, elimina sustancialmente la formación de burbujas en el empalme líquido, que ha causado circuitos abiertos en los electrodos convencionales. Además, el uso de este tipo de empalme líquido con una comunicación con el exterior que se cierra por el calor sirve para minimizar la contaminación

con cloruros del medio acuoso que se está ensayando.

En una realización preferida de la invención, el alojamiento consta de un tubo cerrado herméticamente por un extremo por medio de un tapón en el que está montado el alambre de plata, y por el otro extremo por un tapón en el que están montados el empalme o empalmes líquidos,

Se prefiere disponer varios empalmes líquidos para disminuir la resistividad eléctrica, y para que sirvan como un seguro frente al fallo de un empalme líquido aislado durante ensayos prolongados. La vaina de plástico contraíble por calor, que forma una parte del empalme líquido, y el material plástico expandible por el calor que forma el alojamiento del electrodo, han de ser, ambos, químicamente inertes, y tener estabilidad a alta temperatura. Se prefieren las formas adecuadas de politetrafluoroetileno, PTFE. En este alojamiento puede hacerse una comunicación con el exterior de tamaño adecuado por medio de una jeringa hipodérmica. Las fibras que forman una parte del empalme líquido también deben ser químicamente inertes, y su porosidad ha de ser suficientemente alta para que puedan contener un líquido cuando se encuentran en estado comprimido. Se ha encontrado que las fibras de amianto, preferiblemente en forma de cordel, son particularmente adecuadas. El cordel tiene que calentarse a temperaturas de alrededor de 430°C para expulsar los residuos orgánicos, antes de su inserción en el interior de una vaina contraíble por el calor, que después se calienta, por ej. a alrededor de 350°C, para contraer la vaina y comprimir fuertemente las fibras.

En el dibujo anexo se muestra, a modo de ejemplo, un corte transversal de un electrodo de referencia de

la presente invención.

En el dibujo se muestra un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata que consta de un alojamiento tubular 11 hecho de tubo de PTFE expandible por el calor, que tiene una comunicación 12 con el exterior, de pequeño diámetro, cerca de un extremo. El orificio de comunicación con el exterior es del tamaño aproximado de un orificio hecho con una aguja de jeringa hipodérmica. En el extremo inferior del tubo está situado un tapón no poroso 13 para el montaje del puente, hecho de un grado de PTFE expandible por el calor, y hay situados uno o más conjuntos de puentes en orificios que atraviesan el tapón. El conjunto del puente consta de una vaina 14 de puente que circunda a un haz de fibra 15. El conjunto está preparado calentando un cordel de amianto de alta pureza, fabricada comercialmente, calentada a alrededor de 430°C para expulsar los residuos orgánicos, e insertándola dentro de un tubo de PTFE contraíble por el calor, tal como tubería Flexite TE-250 (marca de fábrica) obtenible en L. Frank Markel and Sons Inc. El conjunto se calienta a alrededor de 350°C para contraer la vaina y rodear y comprimir fuertemente la fibra de amianto. El conjunto, y opcionalmente un segundo conjunto similar, se sitúa en el tapón 13 de montaje del puente, y alrededor del alojamiento tubular se enrolla un alambre resistente a la corrosión, que no se muestra, hecho por ejemplo de aleación ferrosa de níquel-cromo, y se aprieta fuertemente para retener el tapón de montaje del puente y el conjunto del puente dentro del alojamiento, hasta que se alcanza la temperatura de trabajo del medio en ensayo a la que la expansión del tapón 13 de montaje da un cierre hermético eficaz. Esta expansión sirve

también para dar una mayor comprensión a las fibras 15 en el interior de la vaina 14 del empalme líquido.

Un alambre de plata 16 que tiene una perla 17 de cloruro de plata fundido se empalma a un segundo alambre de plata 18 y ambos se extienden longitudinalmente a través del alojamiento tubular 11. La perla de cloruro de plata se forma preparando un baño fundido de cloruro de plata, a unos 480°C, en un tubo de cuarzo cerrado por un extremo. El alambre de plata se inserta en el cloruro de plata fundido y se deja enfriar, y se retira del tubo de cuarzo. El segundo alambre de plata 18 está empalmado al alambre de plata 16, por encima de la perla de cloruro de plata, de modo que una parte se extiende paralela a la perla. Esto sirve para aumentar la superficie de plata expuesta al electrolito 19 contenido en el alojamiento, y para mejorar el contacto eléctrico con el electrolito. El electrolito usado normalmente es una sal de cloruro soluble, tal como cloruro de potasio 0,01 molar en agua. El nivel del electrolito se mantiene por debajo del nivel de la comunicación con el exterior cuando el electrolito está en funcionamiento. Sin embargo, el electrodo puede usarse totalmente sumergido en un medio líquido a ensayar, ya que a temperaturas superiores a unos 300°C se cierra herméticamente por el calor el orificio de comunicación con el exterior. Se ha encontrado que, durante el período de calentamiento hasta la temperatura de trabajo del medio en ensayo, la expansión del alojamiento compensa la expansión del electrolito, y que por lo tanto el electrolito no tiene fugas por el orificio de comunicación con el exterior.

El extremo superior del segundo alambre de

5 plata 18 está empalmado con un alambre conductor 20 aislado con PTFE, hecho de cobre plateado. Este está conectado, a su vez, a un instrumento de medida adecuado, por ejemplo un electrómetro o un voltímetro de válvula electrónica, y de aquí a una pieza de ensayo metálica contenida dentro del me-
10 dio de ensayo (que no se muestra). La región con empalmes, una parte del alambre de plata 18 y una parte desnuda del alambre conductor 20, están recogidos en una vaina 21 del electrodo preparada con tubo PTFE contraible por el calor de pequeño diámetro. La vaina del electrodo se había calen-
15 tado a unos 350°C para contraerla hasta su posición. Una segunda vaina 22, más larga y de mayor diámetro que la primera, se extiende sobre la primera vaina 21 a partir de un punto por encima del aislamiento de PTFE del alambre conduc-
20 tor 20, y hacia abajo hasta un punto inmediatamente por encima del empalme que une el alambre de plata 16 con el segundo alambre de plata 18. La vaina 22, hecha también de PTFE contraible por calor, se calentó a 350°C para contraerla hasta su posición. Una tercera vaina de electrodo, 23, de mayor diámetro que cualquiera de las vainas 21 ó 22, solapa los extremos superiores de las vainas 21 y 22 y se extiende hacia abajo hasta inmediatamente por debajo del empalme. También esta vaina se contrajo hasta su posición calentán-
25 dola hasta alrededor de 350°C.

30 El conjunto que comprende el alambre conductor 20, el alambre de plata 16 y la perla 17, el segundo alambre 18 y las vainas de electrodo 21, 22 y 23, está montado en un tapón de PTFE expandible por el calor, 24, y fijado de modo hermético al extremo superior del alojamiento tubular 11.

Cuando se está montando el electrodo, es preferible humedecer el empalme líquido con agua destilada antes de la introducción del electrolito en el alojamiento. Es ventajoso añadir el electrolito por medio de una aguja de jeringa hipodérmica, a través del orificio de comunicación con el exterior. Convenientemente, el orificio de comunicación con el exterior puede hacerse en el alojamiento simultáneamente a la introducción del electrolito. Se ha encontrado que si se usa una aguja de jeringa que tiene un diámetro en el intervalo de 0,3 a 0,7 mm, por ejemplo 0,46 mm, en un alojamiento de PTFE expandible por calor, el calentar el electrodo hasta más de unos 300°C hasta que se cierre el orificio de comunicación con el exterior.

La posición del tapón 24 puede fijarse en el alojamiento tubular 11 por medio de un alambre resistente a la corrosión, hecho por ejemplo de aleación de níquel-cromo-hierro. Esto ayuda a mantener fijo el conjunto en su posición hasta que se alcanza la temperatura de trabajo del medio en ensayo y la expansión del tapón 24 del electrodo da un cierre hermético eficaz.

Los electrodos de referencia según la presente invención se han usado sin fallo, ni contaminación mensurable de la disolución en ensayo, en autoclaves cerrados herméticamente que trabajan a una temperatura de 316°C y una presión de 13.790 kPa, durante períodos de tiempo superiores a 2 meses. Se encontró que las características de polarización anódica de acero inoxidable Tipo 304 y una aleación de níquel-cromo-hierro, al cabo de un período de dos meses, coinciden con las características registradas inicialmente, lo que confirma la estabilidad del electrodo.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-

5 tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª. Un electrodo de referencia para uso en medios acuosos a alta temperatura y presión, que comprende un alojamiento hecho de un material plástico expandible por el calor, un

15 alambre de plata montado de modo fijable dentro del alojamiento, estando una parte del alambre cubierta por una perla de cloruro de plata, y el alambre sumergido en una disolución de electrolito de cloruro de plata; al menos un empalme líquido que consta de un puente formado por un haz de fi-

20 bra fuertemente comprimido por una vaina de plástico contraída térmicamente y formando un cierre hermético con el alojamiento, de modo que el electrolito puede entrar en comunicación con un medio acuoso externo que se somete a ensayo, y una comunicación con el exterior, en la pared del aloja-

25 miento, de un tamaño tal que las presiones interna y externa del electrodo son sustancialmente iguales a temperaturas de hasta unos 300°C, pero tal que por encima de esta temperatura la expansión del alojamiento hace que se cierre hermeticamente la comunicación con el exterior.

30 2ª. Un electrodo de referencia según la reivindicación 1ª en el que el alojamiento consta de un tubo cerrado herméticamente por un extremo por medio de un tapón en el que está montado el alambre de plata, y por el extremo opuesto por medio de un tapón en el que están montados el empalme o empalmes líquidos.

3ª. Un electrodo de referencia según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que el alojamiento está hecho de politetrafluoroetileno (PTFE) expandible por calor.

4ª. Un electrodo de referencia según la reivindicación 2ª, en el que ambos tapones están hechos de politetrafluoroetileno (PTFE) expandible por calor.

5ª. Un electrodo de referencia según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la comunicación con el exterior de cierre hermético por calor es de un diámetro de desde 0,3 a 0,7 mm.

6ª. "UN ELECTRODO DE REFERENCIA PARA USO EN MEDIOS ACUOSOS A ALTA TEMPERATURA Y PRESION".

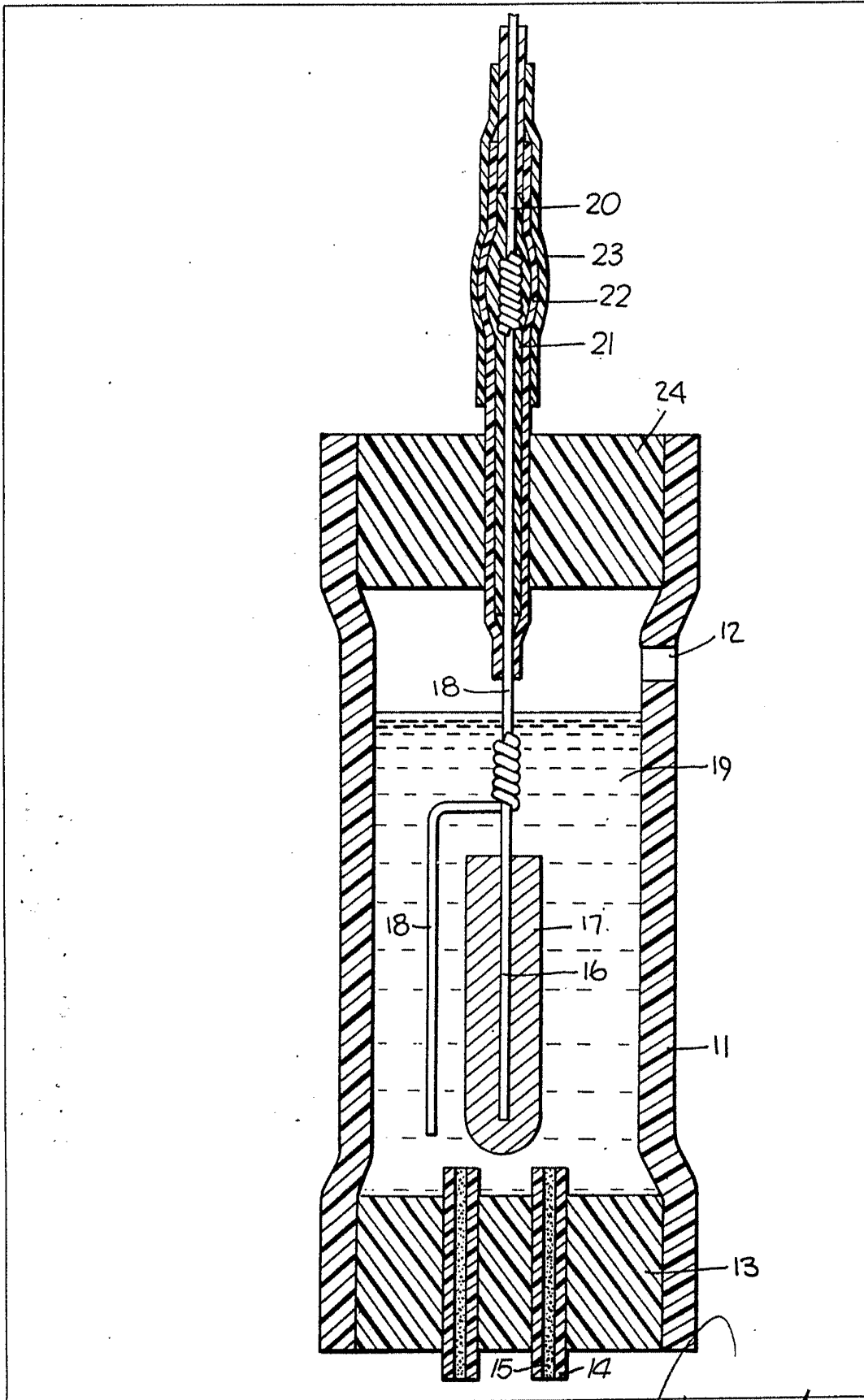
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 15 MAR 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.



Alberto de Elzburu
Per Feder.