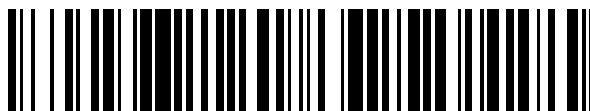


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 634**

51 Int. Cl.:

G01N 17/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2016 PCT/ES2016/000097**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17046427**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016 E 16845770 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025 EP 3351924**

54 Título: **Sensor para la monitorización de la corrosión mediante medidas de impedancia y ruido electroquímicos y de resistencia a la polarización y uso del mismo**

30 Prioridad:

18.09.2015 ES 201500674

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.06.2025

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.00%)**

**Avda. Seneca 2
28040 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**SANTOS BARAHONA, HECTOR;
DE MIGUEL GAMO, MARÍA TERESA;
LASANTA CARRASCO, MARÍA ISABEL;
GARCÍA MARTÍN, GUSTAVO y
PEREZ TRUJILLO, FRANCISCO JAVIER**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 3 028 634 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Sensor para la monitorización de la corrosión mediante medidas de impedancia y ruido electroquímicos y de resistencia a la polarización y uso del mismo.

Sector de la Técnica

La presente invención se refiere a un sensor para realizar medidas de impedancia y ruido electroquímicos, así como de resistencia a la polarización pudiendo evaluar, a través de estas medidas, el desarrollo de la corrosión de uno o varios materiales expuestos a distintas atmósferas corrosivas de ámbito industrial, tanto a baja como a alta temperatura. En este último caso, de forma más concreta, este sistema de monitorización resulta apropiado para atmósferas industriales o de proceso en la que está presente una fase fundida, gaseosa o líquida, bien sea, por ejemplo, a partir de metales, aleaciones, sales o vidrios, todos ellos en estado fundido.

Estado de la técnica

La corrosión que se produce en los equipos industriales es una de las principales causas de pérdida de disponibilidad productiva así como de incremento de los costes asociados al mantenimiento operativo. En este sentido, se hace crucial incorporar a los sistemas de control de planta herramientas o criterios que faciliten la toma de decisiones, particularmente en cuanto a la sincronización de los procedimientos programados de parada, reparación y sustitución de distintas unidades o partes de la instalación.

La técnica más convencional, que se sigue utilizando hasta la actualidad, es la exposición de testigos de corrosión al medio corrosivo. Los testigos son inspeccionados y analizados periódicamente determinando su pérdida de peso, a partir de la cual se calcula una velocidad de corrosión generalizada. También se les examina mediante microscopio para identificar posibles puntos de corrosión localizada. Este método supone invertir una considerable cantidad de tiempo y no permite determinar exactamente la evolución temporal de la corrosión ya que operativamente no es posible sacar los testigos de corrosión con suficiente frecuencia.

En el documento WO2005/054821 se describe un sistema para medir corrosión basado en otra técnica convencional como es la resistencia eléctrica. Se presenta un sistema formado por un elemento metálico rectangular de dimensiones conocidas, expuesto a una atmósfera corrosiva y conectado con un sistema de medida de resistencia eléctrica y que incluye, además, un sensor de temperatura y un sensor de presión que permiten tener monitorizadas estas dos variables. La invención se basa en la determinación de la corrosión en la relación existente entre la resistencia eléctrica del elemento y su masa.

El documento US3772178 describe un electrodo fabricado en forma de barra maciza metálica con un extremo roscado que permite su unión a una base metálica conectada eléctricamente con un sistema de medida. El sistema está diseñado para incluir tres electrodos de este tipo que tendrán la misma superficie y características superficiales, siendo su objetivo monitorizar la corrosión mediante medidas de polarización eléctrica.

En la patente GB2006437 se presenta un sistema formado por una célula que contendrá un líquido corrosivo, una pieza de metal de superficie conocida, que funcionará como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un sistema capaz de generar una corriente eléctrica. Se describe asimismo un método de determinación de la corrosión del metal basado en las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, a partir de las cuales se obtiene la densidad de corriente de corrosión y, a partir de esta última, se puede calcular la velocidad de corrosión.

El principal inconveniente de todas las técnicas descritas previamente es que sólo pueden dar información fiable de corrosión generalizada, por lo que, en el caso de que se produjera corrosión localizada, el sistema no podría detectarla.

En el documento WO02056035 se presenta un sensor para monitorizar la corrosión en equipos industriales mediante medidas de impedancia electroquímica, que está compuesto por dos electrodos y dos hilos conductores embebidos en una resina epoxi pura. La resina epoxi proporciona las características de aislante eléctrico necesarias; sin embargo, la sensibilidad del sensor depende de la atmósfera y punto de la planta industrial donde se requiere monitorizar la corrosión.

El documento US2005/0212534A1 describe un método y un aparato para monitorear la corrosión de un electrodo de trabajo. Se aplica una señal de perturbación alterna de al menos una frecuencia al electrodo de trabajo. Se monitorea una señal que representa la respuesta del electrodo de trabajo a la señal de perturbación aplicada. Una medida de la impedancia del electrodo de trabajo se deriva de la señal de perturbación aplicada y la señal de respuesta.

El documento US4196057A divulga una sonda de medición de la tasa de corrosión del extremo frío que consta de una sonda de medición de la tasa de corrosión modificada mediante la adición de una camisa de enfriamiento y un dispositivo de medición de temperatura como un termopar.

A pesar de todos los sistemas que se han desarrollado para monitorizar la corrosión de los equipos industriales, aún existe la necesidad de sistemas que proporcionen información fiable y en continuo acerca de los procesos corrosivos que se producen en los equipos industriales.

- 5 En la presente invención se presenta un sensor capaz de realizar medidas conjuntas de impedancia y ruido electroquímicos y resistencia a la polarización, lo cual permite un control fiable y en continuo, tanto de los procesos de corrosión generalizada como de corrosión localizada.

Descripción detallada de la invención

- 10 Sensor para la monitorización de la corrosión mediante medidas de impedancia y ruido electroquímicos y de resistencia a la polarización.

- 15 El sensor (Figura 1) comprende, al menos, dos electrodos (1) del mismo material metálico (un electrodo primario y otro secundario), un hilo conductor (6) por cada electrodo compuesto por una matriz metálica conductora, un termopar (2) localizado en la parte frontal del sensor, una matriz de relleno (3) donde se encuentran embebidos los elementos anteriores, una vaina interna (4) que proporciona la estructura al sensor y cuyo interior alberga los elementos anteriores, y una vaina externa (5) protectora en cuyo interior se albergan los elementos anteriormente descritos. De manera opcional, el sensor puede incluir un sistema de refrigeración integrado e independiente. Así mismo, el sensor
20 también puede contener un sistema de portamuestras que actúen como probetas testigo de corrosión.

Los electrodos (1) están constituidos de un único material metálico, el mismo que el de los equipos de planta monitorizados.

- 25 El termopar (2) está dispuesto a lo largo del eje longitudinal del sensor a fin de lograr un registro fiable de la temperatura de los electrodos, verificando la correspondencia con las condiciones de operación de interés. La incorporación del termopar al sensor de corrosión proporciona ventajas, tanto desde el punto de vista de la monitorización de la corrosión como desde el punto de vista puramente operativo, ya que permite controlar diferencias de temperatura de unos puntos a otro de la instalación, así como perturbaciones que se puedan producir en un mismo punto a lo largo del tiempo de
30 operación. Especialmente, permite, a su vez, controlar transitorios de temperatura que puedan afectar al potencial corrosivo. Desde el punto de vista de la operación de la instalación industrial, proporciona, a su vez, la posibilidad de controlar la temperatura en puntos donde no se tenga instrumentación de control de temperatura.

- 35 El núcleo del cuerpo del sensor está constituido por una matriz de relleno (3), dispuesto a fin de evitar el contacto eléctrico entre los hilos conductores y el termopar que recorren el sensor. Dicha matriz de relleno está constituida por material eléctricamente aislante, como material cerámico basado en óxidos, por ejemplo, aluminosilicato.

- De acuerdo a la presente invención, un compuesto que aporte conductividad eléctrica para mejorar la sensibilidad del sensor durante las medidas de las propiedades de interés (de impedancia y ruido electroquímicos, así como resistencia
40 a la polarización) se añade al material aislante de la matriz de relleno (3) se le puede añadir, como aditivo. Este material se añade en la superficie expuesta al medio donde se realiza la medida. Preferiblemente, pero no limitado, el aditivo añadido serán partículas con base grafito de un tamaño comprendido en el rango 0,1-45 μm y se añadirá durante la preparación del relleno aislante en el rango de 0,1-10% en peso para una determinada longitud y, por tanto, volumen del cuerpo del sensor. De acuerdo a la presente invención, esta longitud y, por tanto, volumen del cuerpo del sensor
45 que incorporará relleno de material aislante con el aditivo, para mejorar la sensibilidad del sensor en las medidas de impedancia y ruido electroquímicos, es de hasta un milímetro desde la "última sección de la matriz de relleno". Se define como "última sección de la matriz de relleno" a la sección del cuerpo del sensor situada en la parte frontal del sensor y que, junto con la superficie de los electrodos, da lugar a la superficie en contacto con la atmósfera corrosiva. Dependiendo de la ubicación en planta del sensor y de las necesidades de aumentar la sensibilidad de las medidas,
50 en cada aplicación concreta, se definirá la longitud y, por tanto, volumen del cuerpo del sensor que será rellenado con material aislante adicionado con el aditivo para mejorar la sensibilidad del sensor.

- La composición específica de la matriz de relleno (3) ha de ser tal que minimice cualquier fenómeno de disolución total o parcial de la matriz de relleno en el seno del fluido operativo de interés, particularmente en procesos a alta o muy
55 alta temperatura, en presencia de fases fluidas tales como metales, aleaciones, sales o vidrios, todos ellos en estado fundido.

- Esta matriz de relleno es contenida por una vaina interna (4) de un material aislante eléctrico, por ejemplo, a base de
60 cerámicos.

- Para adaptar este sensor a los puertos de inserción convencionales y análogos, se dispone sobre la vaina interna (4) otra vaina externa (5) constituida por materiales metálicos a fin de dar al sensor suficiente entidad mecánica para permitir su manipulación e instalación en los puertos de inserción y análogos usando para ello, por ejemplo, una unión
65 brida convencional. La función de esta cobertura o vaina externa es dotar al sensor de resistencia mecánica para su utilización en cualquier ambiente. El sensor descrito en esta invención puede encontrarse colocado en equipos industriales donde frecuentemente se encontrará expuesto a condiciones climatológicas tales como lluvia, viento,

vibraciones de los propios equipos, etc., por lo que es de extrema importancia proporcionarle la suficiente integridad estructural que asegure su durabilidad durante largos periodos de tiempo.

Los electrodos están conectados al resto de la equipación auxiliar mediante respectivos hilos conductores (6) que recorren longitudinalmente el sensor. Los hilos conductores se extienden desde la base de los electrodos hasta atravesar completamente el cuerpo del sensor, quedando una parte de los mismos fuera para permitir la conexión mediante cables a los equipos auxiliares (más concretamente, un potenciómetro) para medidas de impedancia y ruido electroquímicos, además de resistencia a la polarización. Durante los ensayos de estas propiedades de interés, la señal eléctrica generada por el potenciómetro circula por los hilos conductores hasta la superficie de los electrodos en contacto con el medio corrosivo y a través de ellos, igualmente, se recoge la señal eléctrica generada como respuesta.

El sensor que describe la presente invención es aplicable tanto a medios de proceso con bajas temperaturas operativas como con altas y muy altas temperaturas. En este último caso, de forma particular, el sistema de monitorización resulta apropiado para atmósferas industriales o de proceso en la que está presente una fase fluida, gaseosa o líquida, bien sea, por ejemplo, a partir de metales, aleaciones, sales o vidrios, todos ellos en estado fundido.

En otra aplicación de esta invención, el sensor puede ser utilizado para la selección entre distintos materiales, procediendo a la monitorización comparativa de la corrosión de los materiales de interés al ser expuestos a una atmósfera corrosiva determinada y a una determinada temperatura. En este caso particular el sensor dispondrá de tantos juegos de electrodos primarios y secundarios como materiales a evaluar ante una determinada atmósfera corrosiva.

En otra realización particular, el sensor puede tener en su cabeza, además, un sistema de portamuestras que actúen como probetas testigo de la corrosión.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra un corte longitudinal de una realización general del sensor para la monitorización de la corrosión.

La Figura 2 ilustra un corte transversal de una realización particular del sensor mostrado en la Figura 1, realización orientada a la monitorización de la corrosión de varios metales en paralelo.

La Figura 3 ilustra un corte transversal de una realización particular del sensor para la inserción de un juego de probetas de testigo de corrosión.

La Figura 4 ilustra un corte longitudinal de una realización particular del sensor para la monitorización de la corrosión de varios materiales en paralelo a alta temperatura, incluyendo tanto una variante de refrigeración exterior (A) como interior (B), según las necesidades particulares de cada instalación monitorizada, así como según las posibilidades prácticas de adaptación del sensor al puerto de inserción disponible.

La Figura 5 muestra la curva de impedancia electroquímica EIS obtenida con el sensor reivindicado inmerso en una mezcla de sales fundidas. Los datos de esta gráfica se ajustan a un circuito particular que corresponde con el mecanismo de corrosión mediante capa porosa.

Modo de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no pretenden ser limitativos de su alcance.

Ejemplo 1.

Este ejemplo muestra un modo particular de realización de la invención que permite la monitorización de la corrosión de varios materiales en paralelo.

En este caso particular, el sensor dispone de dos juegos de electrodos primarios y secundarios para evaluar dos materiales ante una determinada atmósfera corrosiva.

La Figura 2 muestra, tanto un detalle del corte transversal (A) como del corte longitudinal (B), de la cabeza del sensor, esto es, la parte frontal que se inserta en el medio de operación de interés. Tanto el electrodo primario como el secundario deben tener las mismas dimensiones, ya que cualquiera de los dos funcionará como electrodo de trabajo y cualquiera de los dos funcionará como electrodo de referencia y auxiliar conjuntamente. Es necesario, por tanto, que los electrodos tengan las mismas dimensiones y se mantenga la simetría del sensor.

La distribución de los electrodos, respecto al resto de la sección del sensor en contacto con el medio corrosivo de interés, será tal que se minimicen posibles condensaciones de la atmósfera, en este caso a base de vapor o gas, sobre la superficie de los electrodos. Esta realización particular es óptima para reducir los errores inducidos en las

medidas electroquímicas, así como en la medida de la resistencia a la polarización. En el caso de que el medio corrosivo de interés sea líquido, resulta conveniente incrementar la longitud de los electrodos a fin de separar su parte frontal del cuerpo del sensor, optimizando la medida de las propiedades de interés.

Como una alternativa de diseño particular (Figura 2B), se pueden aplicar en torno a los hilos conductores, una serie modular de piezas cilíndricas huecas que actúan como aislantes eléctricos modulares (7), de composición análoga a la vaina interna (4), permitiendo flexibilizar la dosificación de la matriz aislante (3). Esto último resulta de especial interés en el caso de disponer de variantes particulares de diseño del sensor que incluyan un sistema de refrigeración interno.

Ejemplo 2.

En este ejemplo se muestra un caso particular de realización de la invención donde la cabeza del sensor contiene un sistema de portamuestras que actúa como probetas testigo de corrosión.

En la Figura 3 se muestra, tanto detalle del corte transversal (A) como del corte longitudinal (B), de un sensor que dispone de seis portaprobetas (8) para los testigos de corrosión de tal forma que estos testigos de corrosión (materialmente idénticos al material de interés) se fijan mediante una unión roscada, convenientemente aislada, al portaprobetas, embebida la base de éstas en la matriz de relleno (3). En el caso del variante (A) se incluye una aplicación típica de los elementos modulares (7).

Ejemplo 3.

Este ejemplo se refiere a un diseño particular del sensor orientado a aplicaciones a alta temperatura.

Para ello, se incorporan dos variantes de diseño del sistema de refrigeración (9), independiente y exclusivo del sensor, pudiendo resultar auxiliar para posibles sistemas de refrigeración presentes en la propia instalación monitorizada. En la Figura 4 se muestran estas dos variantes: una variante de refrigeración exterior (A) y una variante de refrigeración interior (B), aplicables según las necesidades de refrigeración complementaria así como según las limitaciones en la adaptación del sensor al equipo de interés.

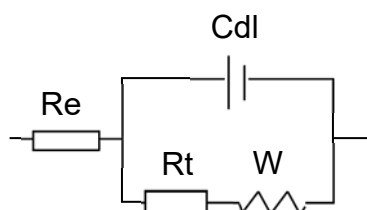
Ejemplo 4.

Este ejemplo se refiere a la media obtenida con los sensores descritos.

La Figura 5 muestra la curva de impedancia electroquímica (EIS) obtenida en un ensayo de corrosión de titanio durante 100 horas con el sensor sumergido en sales fundidas con base sulfatos-cloruros.

La curva está compuesta por un semicírculo muy pequeño a altas frecuencias seguido de una recta hasta frecuencias bajas, lo que significa que el proceso de corrosión está muy acelerado y que la etapa limitante es la difusión de las especies en la doble capa.

Los datos obtenidos en la curva EIS se pueden ajustar con el siguiente circuito equivalente:



Donde R_e es la resistencia del electrolito, C_{dl} es a capacitancia de la doble capa, R_t es la resistencia a la transferencia de carga y W es la resistencia de Warburg.

REIVINDICACIONES

1. Sensor para la monitorización de la corrosión de un equipo en un medio, que comprende:
 - al menos, un electrodo primario (1) y un electrodo secundario (1) para la medida de impedancia y ruido electroquímico y de resistencia a la polarización, compuestos por el mismo material metálico que el de los equipos monitorizados,
 - un hilo conductor (6) por cada electrodo (1),
 - un termopar (2) dispuesto a lo largo del eje longitudinal del sensor,
 - un cuerpo del sensor que comprende una matriz de relleno (3) de un material aislado eléctricamente, donde se encuentran embebidos los elementos anteriores, donde dicha matriz de relleno (3) impide el contacto eléctrico entre los hilos conductores (6) y el termopar (2),
 - una vaina interna (4) cuyo interior alberga los elementos anteriores,
 - una vaina externa protectora (5) que alberga los elementos anteriores y el sensor estando caracterizado porque comprende adicionalmente:
 - un compuesto añadido a la matriz de relleno (3) que proporciona conductividad eléctrica para mejorar la sensibilidad del sensor, donde dicho compuesto está añadido a una superficie expuesta donde la medida se lleva a cabo a una profundidad de 1 mm desde una última sección de la matriz de relleno que se sitúa en una parte frontal del cuerpo del sensor que junto con la superficie de los electrodos (1), dan lugar a la superficie en contacto con el medio.
2. Sensor para la monitorización de la corrosión, según reivindicación 1, donde el material eléctricamente aislante es un material cerámico basado en óxidos.
3. Sensor para la monitorización de la corrosión, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto son partículas con base grafito de un tamaño comprendido entre 0,1 y 45 µm.
4. Sensor para la monitorización de la corrosión, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto se añade a la matriz de relleno aislante (3) en una proporción entre 0,1 y 10 % en peso.
5. Sensor para la monitorización de la corrosión, según reivindicación 1, donde la vaina interna (4) es a base de cerámicas.
6. Sensor para la monitorización de la corrosión, según reivindicación 1, donde la vaina externa (5) está constituida por materiales metálicos.
7. Sensor para la monitorización de la corrosión, según reivindicación 1, donde los hilos conductores (6) se conectan mediante cables a equipos auxiliares al sensor.
8. Sensor para la monitorización de la corrosión, según reivindicación 8, donde el equipo auxiliar es un potenciómetro.
9. Sensor para la monitorización de la corrosión, según reivindicación 1, que comprende, además, portaprobetas (8) para testigos de corrosión.
10. Sensor para la monitorización de la corrosión, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende, además, un sistema de refrigeración (9).
11. Sensor para la monitorización de la corrosión, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los electrodos (1) tienen las mismas dimensiones.
12. Uso del sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 para monitorización local de la corrosión en instalaciones industriales.
13. Uso del sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 como testigo de corrosión.
14. Uso del sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 para monitorización comparativa de la corrosión de distintos materiales.

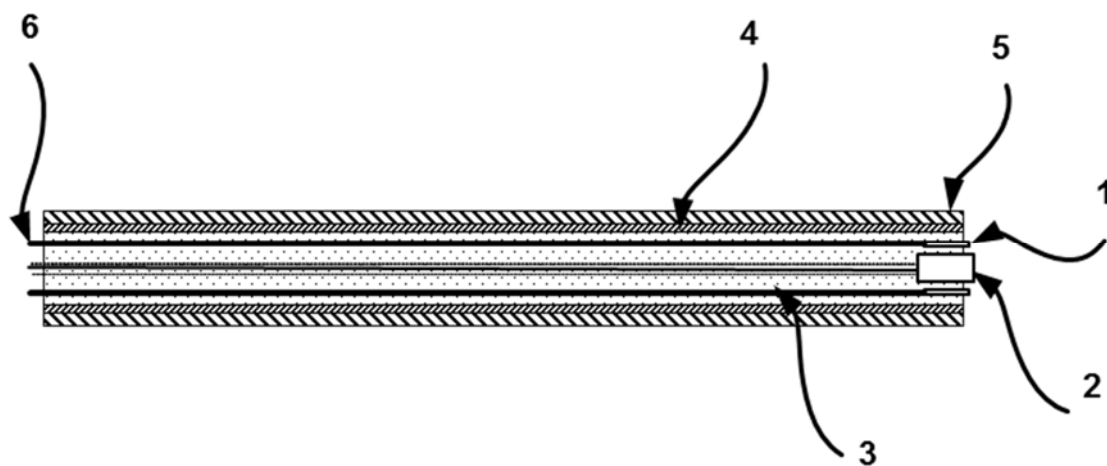


Figura 1

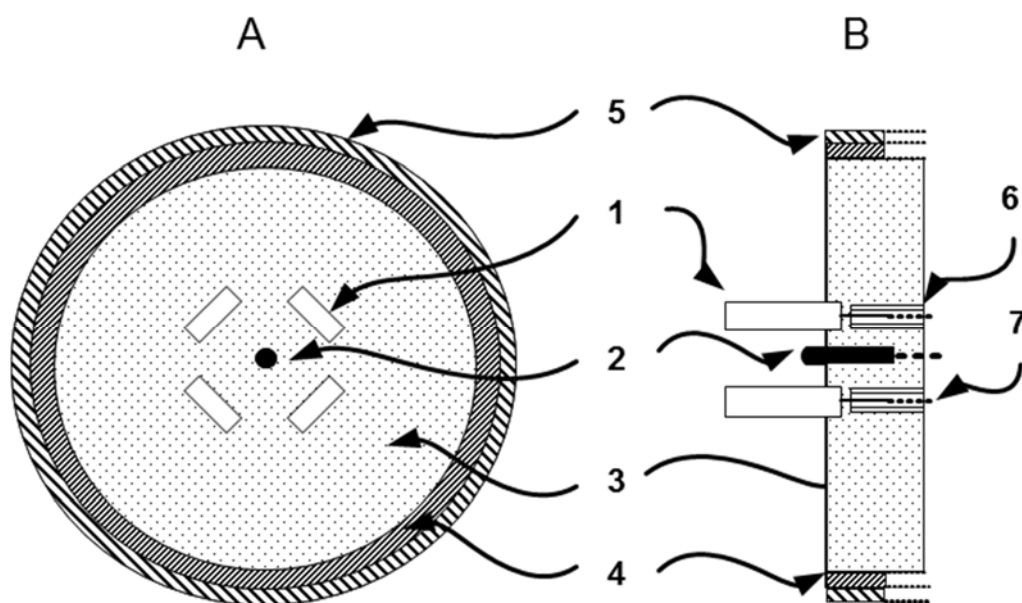


Figura 2

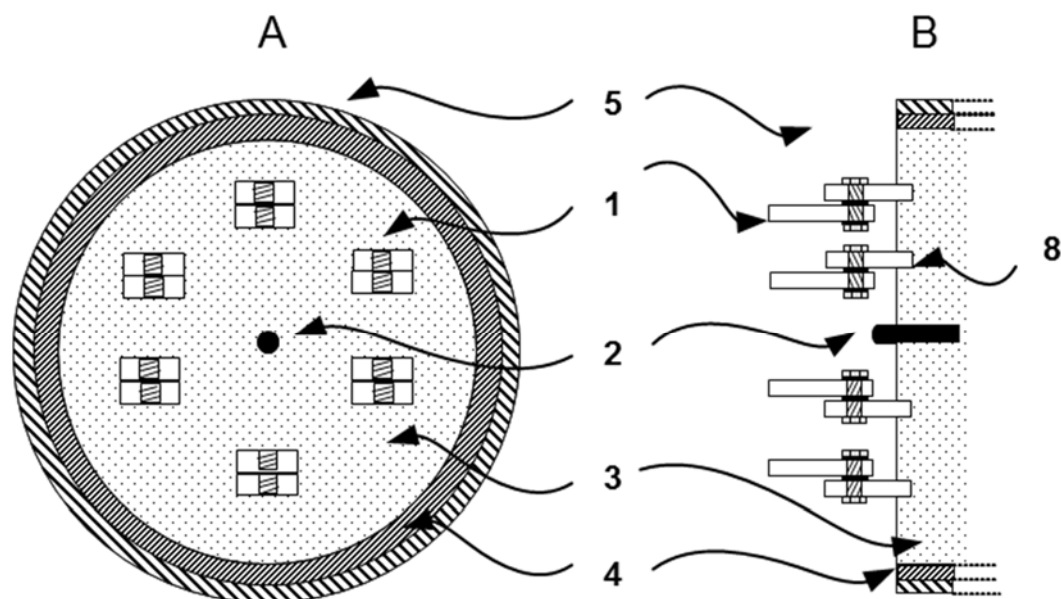


Figura 3

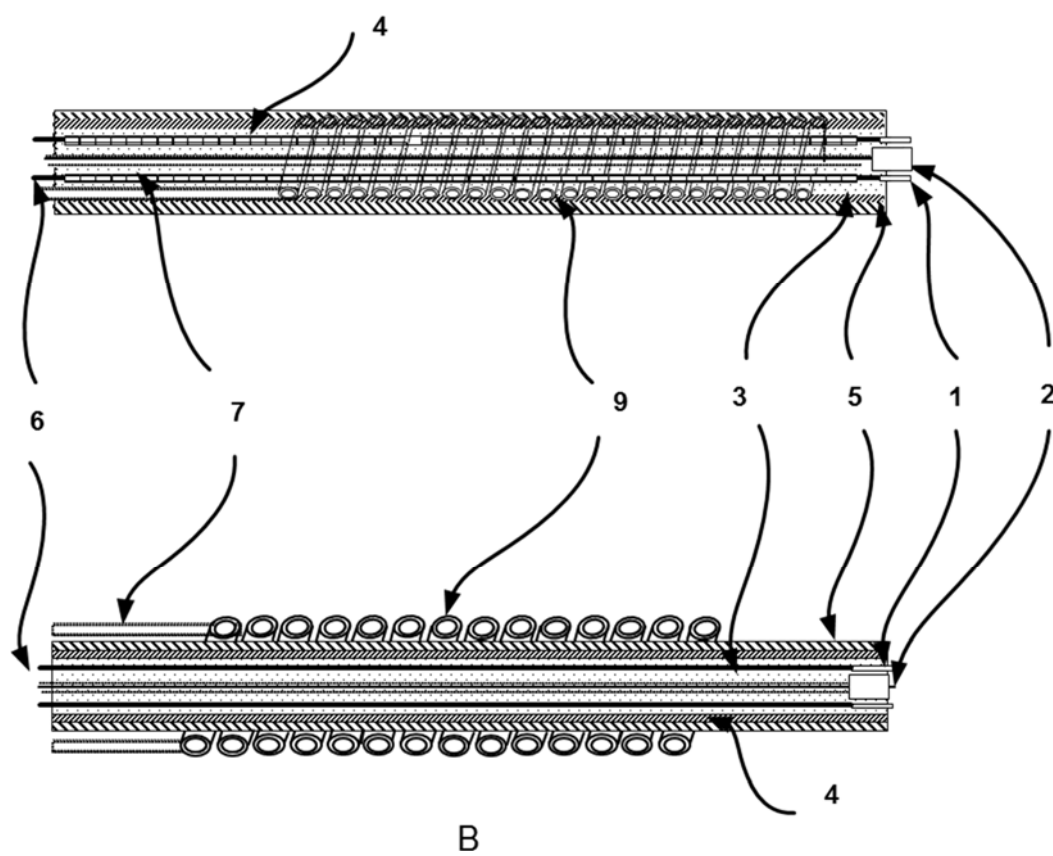


Figura 4

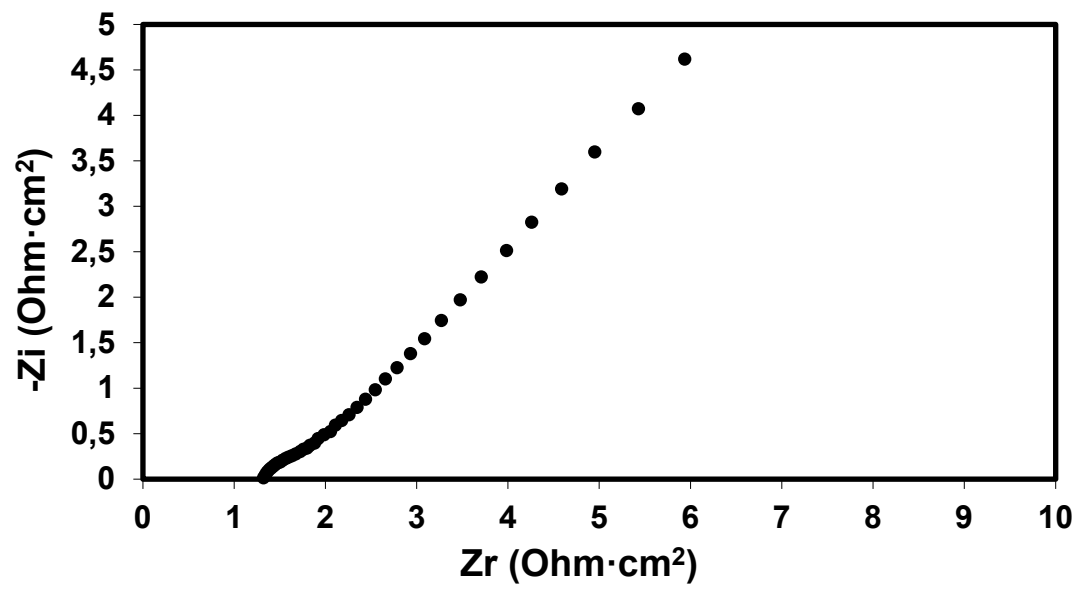


Figura 5