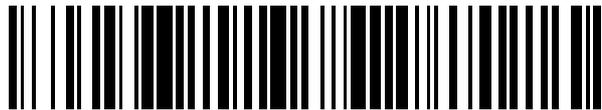


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 115**

21 Número de solicitud: 201300214

51 Int. Cl.:

G01N 17/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.09.2014

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**ARRABAL DURAN, Raúl;
MERINO CASALS, M. Concepción;
PARDO GUTIÉRREZ DEL CID, Ángel;
MOHEDANO SÁNCHEZ, Marta y
MATYKINA, Endzhe**

74 Agente/Representante:

PLUMET ORTEGA, Joaquín

54 Título: **Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas.**

57 Resumen:

Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas.

Se describe una celda electroquímica para llevar cabo ensayos de corrosión. La celda consta de un tubo solidario con su soporte, el cual posee un orificio rodeado por un O-ring y una rosca para unirlo a la base donde se sitúa la pieza a analizar que está situada sobre una pieza metálica que permite realizar una conexión eléctrica. El sistema permanece estanco evitando el escape de líquido.

La celda electroquímica descrita permite realizar ensayos de corrosión en superficies planas con o sin recubrimiento.

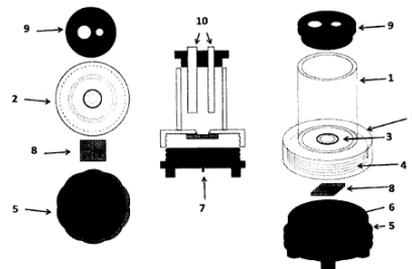


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas.

5

Sector de la Técnica

La invención se encuadra en el área de Ciencia de Materiales. De forma más concreta, la invención se refiere a una celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión de materiales metálicos.

10

Estado de la técnica

Los ensayos de corrosión se pueden realizar en celdas donde se coloca el medio agresivo en un recipiente y dentro de él se introducen, al menos, tres electrodos: el electrodo de trabajo (es la muestra a ensayar), el electrodo de referencia y un contraelectrodo que permite cerrar el circuito. Estos tres electrodos se conectan a un potencióstato-galvanostato para realizar medidas eléctricas; en concreto, para medir la respuesta en corriente cuando la muestra se somete a una variación de potencial. Además, es posible introducir en el medio de ensayo un termómetro o un sistema de burbujeo de gases inertes. Las muestras a analizar pueden ser de cualquier geometría y se evalúa el comportamiento de toda la superficie sumergida en el medio agresivo.

15

20

25

Cuando se desea ensayar recubrimientos sólo es necesario ensayar una superficie de la muestra. Para ello, se puede utilizar una celda descrita en el documento US4049525 que consta de un tubo de metacrilato con tapas superiores e inferiores. Mediante un sistema de varillas roscadas y tornillos, junto con un cierre de la tapa inferior a la muestra mediante un O-ring y una segunda tapa se define el diámetro de la sección de la muestra a ensayar que permite un cierre más o menos estanco. La muestra se coloca entre las dos

30

- tapas inferiores y la presión se ejerce mediante cuatro tornillos. Este diseño, sin embargo, hace que la presión no sea muy homogénea ya que no hay dispositivo de ajuste de presión. Si la superficie de la muestra no es perfectamente plana, el cierre no es adecuado y se escapa el medio agresivo.
- 5 Este hecho conduce a que una mayor superficie de la muestra está en contacto con el electrolito pudiendo ocurrir que la pinza de conexión participe en el proceso de corrosión, por lo que los resultados pueden ser aleatorios y no reproducibles obligando a repetir un número elevado de ensayos.
- 10 Para la realización de ensayos en muestras recubiertas, también se puede utilizar celdas como la Paint Test Cell (PTC1) comercializada por Gamry Instruments. En ella, se utiliza una pinza con un tornillo que permite ejercer una presión más homogénea entre el tubo donde se sitúa el electrolito y la parte inferior donde se sitúa la muestra a ensayar. El tubo es de vidrio Pyrex
- 15 lo que hace que la manipulación sea complicada ya que el objeto de la pinza es ejercer presión entre el tubo y el dispositivo inferior. Por otra parte, la colocación de la muestra a ensayar es sencilla si la superficie es grande pero, si la muestra tiene inferiores dimensiones, la colocación es complicada.
- 20 Para salvar las dificultades operacionales de las celdas descritas anteriormente (mala reproducción de las condiciones de ensayo, poca versatilidad en las secciones a ensayar, escape de líquido agresivo, posible contacto del líquido con las conexiones eléctricas, elevado tiempo de montaje), se ha diseñado una nueva celda para realizar ensayos de corrosión
- 25 sobre superficies planas de grandes o pequeñas secciones, de manera sencilla y rápida. La celda se puede utilizar para muestras con y sin recubrimientos.

Explicación de la invención

30

La celda diseñada consta de un tubo de material no conductor de electricidad y resistente al medio agresivo (polímero o vidrio), donde se sitúa el medio

agresivo. Dentro del tubo se sitúan los electrodos y otros accesorios, como por ejemplo un termómetro. Los electrodos están conectados a un equipo de medidas eléctricas (potenciostato-galvanostato, electrómetro, amperímetro de resistencia cero, multímetro...). El tubo es solidario con su soporte y permite
5 el acoplamiento de una tapa superior para sujetar los electrodos, termómetro y llaves de entrada y salida de gases inertes.

El soporte lleva un orificio rodeado por un O-ring que evita la salida del líquido. Además, el soporte lleva una rosca interior que permite unirlo a la
10 base. En la base se sitúa una pequeña pieza metálica de material conductor (latón, acero inoxidable, cobre, zinc, bronce, plata, aluminio, oro, níquel, plomo...) que permite realizar la conexión eléctrica al equipo de medida. La muestra a ensayar o electrodo de trabajo se sitúa sobre la pieza metálica y, mediante la rosca y el O-ring, el sistema queda estanco (Figura 1).

15 La muestra a analizar, metal o aleación metálica (aluminio, acero, magnesio, titanio, cobre, zinc, bronce, latón, níquel, plomo...) con o sin recubrimiento, se coloca sobre la pieza metálica de material conductor que permite realizar la conexión eléctrica y, mediante una rosca y un O-ring, se coloca un tubo de
20 polímero sobre el que se vierte el medio agresivo (Ej. soluciones con cloruros, carbonatos, sulfatos, nitratos, medios alcalinos y medios ácidos diluidos) quedando el sistema estanco. Dentro del tubo se sitúan también el electrodo de referencia (calomelanos, plata/cloruro de plata o cobre/sulfato de cobre) y el contraelectrodo (platino, grafito o acero inoxidable) conectados con sus
25 correspondientes cocodrilos al equipo de medida.

Con este diseño, el montaje de los ensayos es fácil y rápido no quedando factores aleatorios que se puedan modificar por el operador. Se consigue una elevada repetitividad de los ensayos, no hay escape de líquido y se puede
30 ensayar cualquier sección. Se puede utilizar para muestras con o sin recubrimiento. Los recubrimientos pueden ser de cualquier tipo, es decir, se

pueden ensayar pinturas (recubrimientos orgánicos) o cualquier otro tipo de recubrimiento que se realice por los diferentes métodos existentes.

Descripción de las figuras

5

La figura 1 muestra un esquema de la celda electroquímica. El tubo (1), donde se sitúa el medio agresivo, lleva solidaria una tapa inferior (2) que posee un orificio rodeado por un O-ring (3), una rosca (4) que permite unirla a la base (5). En la base se sitúa una pequeña pieza metálica (6) que permite
10 realizar la conexión eléctrica (7). La muestra a ensayar (8) se sitúa sobre esta pieza metálica. Al tubo se le puede acoplar una tapa superior (9) para sujetar el electrodo de referencia y el contraelectrodo (10).

La figura 2 muestra la curva de polarización cíclica de la aleación A356
15 después de 3 días de inmersión en una solución 3,5% en masa NaCl.

Modo de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente
20 ejemplo, el cual no pretende ser limitativo de su alcance.

Ejemplo 1: Polarización potenciodinámica cíclica

El ensayo se realizó utilizando la celda electroquímica con un montaje de tres
25 electrodos y un potenciostato-galvanostato PGSTAT30 (*Autolab, Eco Chemie*) acoplado a un ordenador que lleva incorporado el programa GPES (*General Purpose Electrochemical System*) para la adquisición y tratamiento de datos. Como medio agresivo se empleó una solución al 3,5% en masa de NaCl (22°C, pH 6,5) y como electrodo de trabajo se utilizó una aleación de
30 aluminio-silicio comúnmente empleada en aplicaciones para el transporte, concretamente la aleación A356 (7%Si, 0,4%Mg, Al bal.), con una área expuesta al medio agresivo de 1 cm². Como electrodo de referencia se utilizó

un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) con un potencial fijo respecto al electrodo de referencia de hidrógeno de 0,210 V, y como electrodo auxiliar o contraelectrodo una varilla de grafito. La medida se realizó a una velocidad de barrido de 0,3 mV/s, desde -150 mV con respecto al potencial a circuito
5 abierto hasta una corriente máxima de 5 mA/cm², corriente a partir de la cual se invirtió la dirección de barrido.

El trazado de la curva de polarización (Figura 2) cíclica se caracteriza por la existencia de un tramo pasivo, un potencial de picadura bien definido y un
10 potencial de repasivación superior al potencial de corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas que comprende:
 - 5 - Un tubo de material no conductor de electricidad para albergar un electrolito y que posee un soporte solidario donde dicho soporte dispone de un orificio rodeado por un O-ring y una rosca inferior.
 - 10 - Una base donde se sitúa una pieza conductora de electricidad que permite realizar una conexión eléctrica.
 - Un electrodo de referencia y un contraelectrodo unidos a un equipo de medidas eléctricas.
 - Un electrodo de trabajo (muestra a ensayar) colocado sobre la pieza conductora.
- 15 2. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicación 1, donde se acopla una tapa superior para sujetar los electrodos, termómetro y llaves de entrada y salida de gases inertes.
- 20 3. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicaciones 1, donde el tubo es de polímero o vidrio.
- 25 4. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicación 1, donde la pieza conductora que se sitúa en la base es de latón, acero inoxidable, cobre, zinc, bronce, plata, aluminio, oro, níquel o plomo.
- 30 5. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicación 1, donde el equipo de medidas

eléctricas es un potencióstato-galvanostato, un electrómetro, un amperímetro de resistencia cero o un multímetro.

- 5 6. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicación 1, donde el medio agresivo es una solución de cloruro, carbonato, sulfato, nitrato, medio alcalino o medio ácido diluido.
- 10 7. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicación 1, donde el electrodo de referencia es de calomelanos, plata/cloruro de plata o cobre/sulfato de cobre.
- 15 8. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicación 1, donde el contraelectrodo es de platino, grafito o acero inoxidable.
- 20 9. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicaciones anteriores, donde la muestra a ensayar son metales o aleaciones metálicas con o sin recubrimiento.
- 25 10. Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas, según reivindicación 9, donde la muestra a ensayar es de aluminio, acero, magnesio, titanio, cobre, zinc, bronce, latón, níquel o plomo.

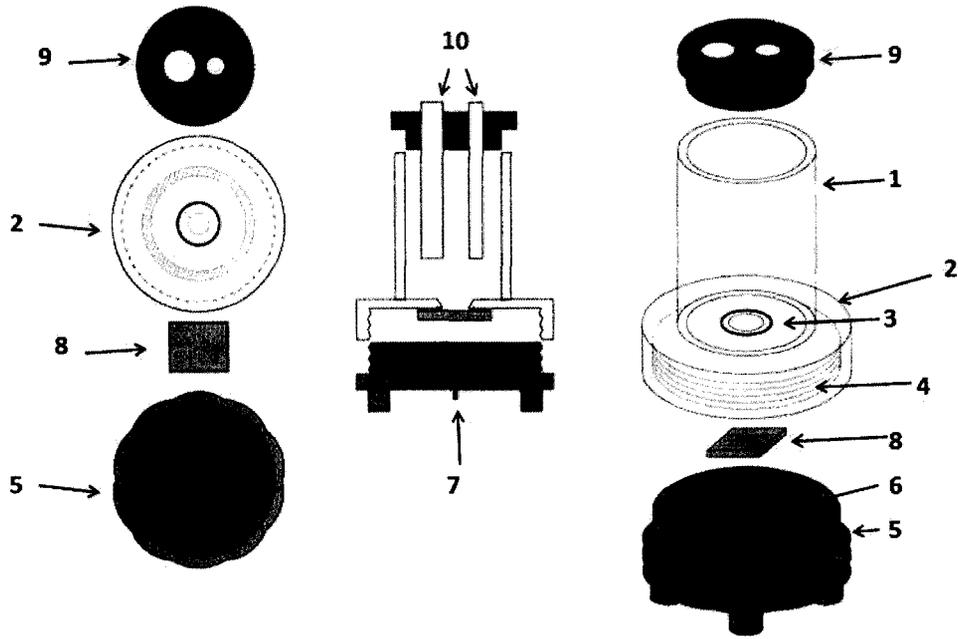


Figura 1

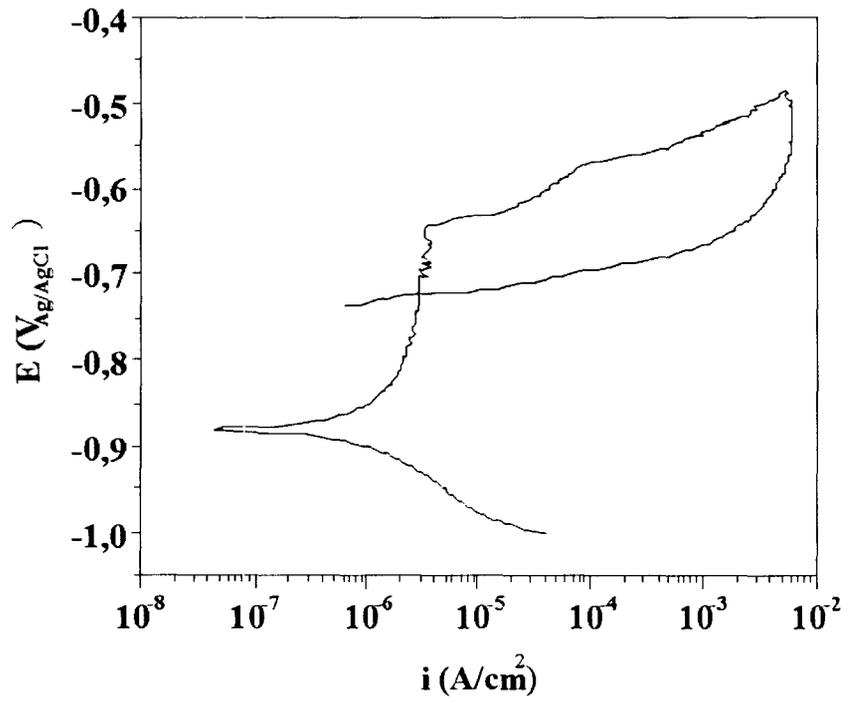


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201300214

②² Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2013

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **G01N17/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ ¹ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2371877 A1 (UNIV AUTONOMA MADRID et al.) 11.01.2012, todo el documento.	1-10
A	ASHIDA Y et al. The effect of temperature oscillation on the passive corrosion properties of Alloy 22. Electrochemistry Communications, Vol. 9, No. 5, 11.01.2007, páginas 1102-1106, ISSN 1388-2481, <DOI:10.1016/j.elecom.2007.01.006>	2,6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
01.07.2014

Examinador
A. Figuera González

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, XPESP, XPESP2

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.07.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2371877 A1 (UNIV AUTONOMA MADRID et al.)	11.01.2012
D02	ASHIDA Y et al. The effect of temperature oscillation on the passive corrosion properties of Alloy 22. Electrochemistry Communications, Vol. 9, No. 5	11.01.2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**REIVINDICACIÓN 1**

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 se describe una célula electrolítica para estudio de la interfase formada por un implante metálico en medio celular.

A continuación se reproduce en cursiva la reivindicación 1 indicándose entre paréntesis y subrayadas las expresiones utilizadas para designar los elementos correspondientes en D01.

Celda electroquímica para la realización de ensayos de corrosión sobre superficies planas (El objeto de la invención de D01 es una célula electrolítica para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de biomateriales metálicos mediante medidas electroquímicas in situ. Los biomateriales metálicos se disponen horizontalmente sobre una base. Véase D01, página 2, líneas 8 a 11 y página 3, líneas 1 y 2 y figuras 1 Y 4) que comprende:

- *Un tubo de material no conductor de electricidad para albergar un electrolito y que posee un soporte solidario donde dicho soporte dispone de un orificio rodeado por un O-ring y una rosca inferior. (En D01 el electrolito es el medio de cultivo celular. Un primer volumen de medio celular se aloja en el interior del cuello 30 del prensor 10. El prensor 10 tiene una ventana de exposición 11 con una junta de prensor 12 circundando la ventana. Existen unos medios de apriete del prensor 10 sobre la base 2 que consisten en unas bridas 13 que se aprietan mediante unos vástagos. Véase D01, página 3, línea 64 a página 4, línea 17 y figuras 1 a 4)*
- *Una base donde se sitúa una pieza conductora de electricidad que permite realizar una conexión eléctrica (La celda de D01 tiene una base 2 con una chapa de cobre 3 que sobresale exteriormente de la base 2 para proporcionar una conexión eléctrica accesible exteriormente. Véase D01, página 3, líneas 44 a 54 y figuras 1 y 4)*
- *Un electrodo de referencia y un contraelectrodo unidos a un equipo de medidas eléctricas (La celda de D01 tiene un electrodo de referencia 20 y un electrodo auxiliar 21 que se conectan a un potencióstato en configuración de tres electrodos para proceder a las medidas electroquímicas. Véase D01, página 4, líneas 26 a 28, página 5, líneas 4 y 5 y figura 1).*
- *Un electrodo de trabajo (muestra a ensayar) colocado sobre la pieza conductora (La celda de D01 tiene un electrodo de trabajo 4 que consiste en una porción del biomaterial eléctrico a estudiar dispuesto sobre la chapa de cobre 3 y sujetable horizontalmente en la base 2. Véase D01, página 3, líneas 44 a 54 y figuras 1 y 4)*

Las principales diferencias entre la célula electrolítica de D01 y la celda electrolítica objeto de la reivindicación 1 son:

- En D01 no se indica de forma explícita que el prensor 10 esté fabricado de un material no conductor de la electricidad.

Pero se indica que se pueden emplear como material para el prensor, que es un aislante eléctrico conocido. Además para el experto en la materia hubiera sido evidente que no se puede utilizar un material conductor para construir dicho elemento.

- En D01 el ajuste entre el prensor 10 y la base 2 se hace mediante unas bridas y unos vástagos y no a rosca.

Se considera no obstante que estos medios de apriete son opciones de diseño alternativas sobradamente conocidas en el estado de la técnica.

Así pues las diferencias existentes entre la célula electrolítica de D01 y la celda electrolítica objeto de la reivindicación 1 son diferencias que se corresponden a meras opciones de diseño obvias para el experto en la materia.

En conclusión, la reivindicación 1 no tiene actividad inventiva de acuerdo con lo establecido en el artículo 8 de la Ley de Patentes 11/1986.

REIVINDICACIONES 2 a 10

A continuación se analizan las características técnicas de las reivindicaciones 2 a 10 por comparación con el estado de la técnica:

- Reiv 2:

La célula de D01 tiene una cubierta 5 de cierre provista de bocas para electrodos 6 y de bocas de entrada y salida de gases 7 (véase D01, página 3, líneas 50 a 59 y figuras 1 y 4).

La célula de D01 tiene también medios de termostatación que comprenden un con conexiones de entrada 18 y de salida 10 (véase D01, página 4, líneas 19 a 24 y figuras 1, y 5 a 7).

No se menciona explícitamente que la célula de D01 tenga un termómetro pero es una opción de diseño conocida tal y como se ilustra por ejemplo en el documento D02 (véase D02, página 1103, figura 1)

- Reiv. 3: el prensor 10 es de un material polimérico (politetrafluoroetileno)
- Reiv. 4: la chapa 3 sobre la que se coloca el electrodo de trabajo 4 es de cobre
- Reiv. 5: En D01 se emplea un potenciostato en configuración de tres electrodos
- Reiv. 6: En D01 por la naturaleza de los ensayos el medio agresivo es un cultivo celular, no obstante aparentemente no sería necesario resolver ningún problema técnico ni cambiar ninguna característica técnica de la célula electrolítica de D01 en caso de considerarse necesario emplear otro tipo de medio agresivo. Los medios agresivos citados en la reivindicación 6 son habituales en el estado de la técnica. En, por ejemplo, se emplean electrolitos que simulan aguas subterráneas utilizando: KCl, NaCl, Na₂SO₄, Na₂NO₃, etc...
- Reiv: 7: En D01 se menciona que en el estado de la técnica es normal que el electrodo de referencia sea de calomelanos o de cloruro de plata
- Reiv. 8: En D01 el electrodo auxiliar es preferentemente de platino
- Reiv: 9 y 10: En D01 la muestra a ensayar es un material metálico o aleaciones metálicas (por ejemplo Ti y sus aleaciones) y pueden estar recubiertos.

Así pues las características técnicas adicionales de las reivindicaciones 2 a 10 o bien ya han sido divulgadas en el documento D01 o son opciones de diseño obvias para el experto en la materia.

En conclusión, las reivindicaciones 2 a 10 que dependen de reivindicaciones anteriores que no tienen actividad inventiva, tampoco tienen actividad inventiva.