

GOIN 27/46

Nº 378.766



378766

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE
SUBCLASE

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un\_a

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PILKINGTON BROTHERS LIMITED

RESIDENCIA: 201-211 Martins Bank Building, Water  
Street, LIVERPOOL 2, Lancashire, Inglaterra.

ENUNCIADO: "UN METODO DE CONTROLAR EL CONTENIDO  
DE OXIGENO DISUELTO DE UN METAL EN  
FUSION"

Prioridad: Patente británica n.º 19723/69 del 17.4.69

37 8766



1 Este invento se refiere a la medición y control  
del contenido de oxígeno disuelto en un metal en fusión.

5 Es utilizado un baño de estaño ó de una alea-  
ción de estaño en fusión para soportar una cinta de vidrio  
que avanza en los procesos de flotación para la fabricación  
de vidrio plano, y el baño en fusión puede estar constitui-  
do de forma que tenga las características descritas en la  
patente nº 218.782.

10 La presencia de oxígeno en cualquier cantidad  
apreciable en el estaño en fusión de un tal baño es inde-  
seable, particularmente cuando el baño es utilizado para -  
soportar el vidrio durante procesos de tratamiento super-  
ficial en los que se transmiten al vidrio unas caracterís-  
ticas superficiales distintas a las inherentes al método  
15 de formación del vidrio.

Un objeto del presente invento es facilitar -  
un método con el que puede ser controlado el contenido de  
oxígeno disuelto en un metal en fusión.

20 Con este objeto a la vista, el invento propor-  
ciona un método para controlar el contenido de oxígeno di-  
suelto de un metal en fusión, comprendiendo el estableci-  
miento de una cuba electrolítica con un electrolito de es-  
tado sólido que comprende una pared de un óxido refracta-  
rio que tiene una conductividad sustancial para los iones  
25 de oxígeno, constituyendo el metal en fusión un electrodo  
y estando en contacto con una superficie de la pared y es-  
tando el otro electrodo en contacto eléctrico con la otra  
superficie de la pared, y pasar una corriente eléctrica a -  
través de la cuba de forma que iones de oxígeno pasen a -  
30 través de la pared, y el regular la magnitud y la dirección

378766 6



1 de la corriente para controlar el contenido de oxígeno del metal en fusión.

5 Otro objeto del invento es facilitar un método para comprobar el contenido de oxígeno disuelto en un metal en fusión, mas particularmente como aplicable para el control de la oxidación en los cuerpos de metal en fusión que se emplean en la fabricación de vidrio.

10 Con este otro objeto a la vista, el invento proporciona un método de comprobar el contenido de oxígeno disuelto en un metal en fusión, comprendiendo el establecimiento de una cuba galvánica con un electrolito de estado sólido que comprende una pared de un óxido refractario - que tiene una sustancial conductividad para los iones de oxígeno, constituyendo el metal en fusión un electrodo y -  
15 estando en contacto con una superficie de la pared; y estando el otro electrodo en contacto eléctrico con la otra superficie de la pared, manteniéndose una concentración de oxígeno de referencia constante en la mencionada otra superficie de la pared y midiéndose la e.m.f. de la cuba entre el referido electrodo y el metal en fusión para producir una indicación de la concentración de oxígeno en el metal en fusión.

25 La concentración de referencia constante del oxígeno es mantenida preferiblemente en la indicada otra superficie de la pared ó membrana circulando aire continuamente sobre dicha superficie.

30 A fin de que pueda comprenderse más fácilmente el invento se describirán, a modo de ejemplo, algunas realizaciones del mismo con referencia a los adjuntos dibujos en los que:

378766



1

La figura 1 es una sección transversal axial y esquemática de un aparato para poner en práctica el método del invento para retirar el oxígeno del estaño en fusión.

5

La figura 2 es una vista esquemática en planta, parcialmente en sección, que ilustra el uso del aparato - que se muestra en la figura 1 para eliminar el oxígeno de un baño de estaño en fusión que soporta a una cinta de vidrio.

10

La figura 3 es una vista esquemática en planta, también parcialmente en sección, que muestra una modificación del dispositivo ilustrado en la figura 2.

15

Con referencia a la figura 1, el aparato que se muestra comprende una probeta tubular (10) cerrada por su extremo inferior y que tiene paredes de zircona (óxido de zirconio) y toria (óxido de torio). En el uso del aparato, el extremo inferior cerrado de la probeta (10) está sumergido en el estaño en fusión (11) del que ha de ser eliminado el oxígeno disuelto.

20

El electrodo positivo (12) que comprende una capa ó película de platino se encuentra sobre la superficie interior de la probeta tubular (10) en su extremo inferior. Un conductor de platino (14) conecta el electrodo (12) con un terminal (15) al exterior del cuerpo tubular (10).

25

30

Un tubo interior (16) de un material termorresistente, tal como alúmina, va coaxialmente dispuesto en el interior de la probeta tubular (10) y tiene un extremo inferior abierto dispuesto cerca del electrodo de platino (12). Un tubo de goma silicónica (17) va unido al extremo

378766



1

superior del tubo 16 y, en uso del aparato, está conectado a un generador del gas purgador, preferiblemente hidrógeno.

5

Exteriormente del cuerpo tubular (10) va dispuesto otro tubo de alúmina (18) y encierra a un conductor de platino (20) que está conectado por su extremo superior y exteriormente del tubo 18 a un terminal (19). En su extremo inferior el conductor (20) está conectado a un electrodo negativo (21) de renio que se proyecta más allá del

10

extremo inferior del tubo (18) y que en uso del aparato se sumerge en el estaño en fusión (11). El electrodo negativo (21) alternativamente puede comprender carbono, tungsteno o molibdeno.

15

La probeta tubular (10) y el tubo (18) están soportados en posiciones fijas y paralelas entre sí en el interior de un manguito de acero inoxidable (22) por medio de una empaquetadura (23) de cemento termorresistente, por ejemplo un cemento de fluorespato/silicato de sodio.

20

En el uso del aparato, el terminal 15 está conectado al terminal positivo de un generador de corriente continua (que no se muestra) en tanto que el terminal 19 - esta conectado al terminal negativo de dicho generador, - de forma que una corriente electrolítica fluye desde el - electrodo 12 a través de la pared de la probeta tubular (10) al estaño (11) y al electrodo 21. De hecho, la pared sólida de la probeta (10) actúa como un electrolito y en el - curso de la acción electrolítica iones de oxígeno pasan desde el estaño (11) a través de la pared de la probeta (10) y son neutralizados en el electrodo 12. El oxígeno liberado en el electrodo 12 es eliminado por combinación y/o arrastre químico con el gas purgador que fluye sobre el electrodo

25

30



37 8766

1 do 12 desde el tubo 16.

5 Las paredes de la probeta deben tener una sus-  
tancial conductividad para los iones de oxígeno. Una alter-  
nativa adecuada a la zircona es la toria (óxido de torio).  
10 La pared de la probeta puede estar barnizada con una pro-  
porción de hasta un 20% de óxido de calcio, óxido de mag-  
nesio u óxido de itrio. El electrodo de platino (12) sobre  
la superficie interior de la probeta tubular (10) preferi-  
blemente está formado pintando ó rociando una suspensión -  
coloidal de platino sobre la indicada superficie interior  
y quemando después la película resultante para formar una  
capa porosa coherente de platino que se adhiere a la pared  
de la probeta.

15 Como una alternativa a la utilización de un gas  
purgador ó reductor para eliminar el oxígeno liberado, és-  
te último puede ser eliminado mediante una varilla de car-  
bono en el interior de la probeta tubular (10), por ejem-  
plo en lugar del conductor de platino (14), de forma que  
el oxígeno liberado ataque a esta varilla de carbono, la  
20 cual es consumida durante el uso del aparato. La varilla  
de carbono debe hacer contacto eléctrico con un metal en -  
fusión en el interior de la probeta (10) y el tubo inte-  
rior (16) puede ser suprimido.

25 La figura 2 muestra el aparato de la figura 1  
como aplicado a la eliminación del oxígeno de un baño de  
estaño en fusión, por ejemplo un baño sobre el que es so-  
portada una cinta (30) de vidrio en estado de semifusión.  
La cinta (30) es avanzada continuamente en la dirección de  
la flecha "A" a lo largo de la superficie del estaño (11)  
30 que está contenido en un baño que tiene paredes laterales



1 paralelas (31 y 32). El baño está encerrado por una estruc-  
tura de cubierta (que no se muestra) y se mantiene una at-  
mósfera reductora en el interior de ésta estructura de cu-  
bierta sobre la superficie del estaño en fusión (11) del -  
5 baño.

Se facilitan unas cavidades (33) a intervalos  
a lo largo de cada una de las paredes laterales (31 y 32)  
del baño y están parcialmente cerradas por unos tabiques -  
(34) que definen unas aberturas de entrada y de salida (35  
10 y 36) respectivamente, a través de las cuales las cavida-  
des respectivas (33) comunican con el interior del baño en  
los extremos longitudinales opuestos de las cavidades (33).  
Una pequeña rueda de paletas accionada (37) es facilitada  
en cada abertura de entrada (35) para la finalidad de cir-  
15 cular el estaño desde el baño a través de la respectiva ca-  
vidad (33) y para devolverlo al baño a través de la aber-  
tura de salida (36).

En el interior de cada cavidad (33) va dispues-  
ta una serie de probetas (10) y de la asociada estructura  
20 según se describió con referencia a la figura 1, para la -  
finalidad de eliminar el oxígeno disuelto desde el estaño  
circulado a través de la respectiva cavidad (33). Para sen-  
cillez de la ilustración, en la figura 2 solamente se mues-  
tra una probeta (10) en cada caidad (33).

25 El dispositivo que se muestra en la figura 2  
de las cavidades (33) comunicando con el baño, puede ser -  
empleado en todas las partes del baño de estaño en fusión  
a temperaturas del orden de 500°C. Por ejemplo, las cavi-  
dades (33) pueden ser facilitadas en el piso del baño en  
30 lugar de en las paredes laterales (31 y 32) ó además de las

378766



1           cavidades en dichas paredes laterales.

5           La figura 3 ilustra un dispositivo alternativo  
para eliminar el oxígeno disuelto del estaño en fusión de  
un baño (11). En este dispositivo las paredes del baño, en  
este caso también las paredes laterales (31 y 32), están  
10           provistas de unas cavidades (33) que están separadas del -  
estaño en fusión (11) mediante unas respectivas paredes o  
membranas (40) de zircona ó toria barnizada que sirven pa-  
ra el mismo propósito que las paredes del cuerpo tubular  
(10) de la figura 1. La superficie interior de cada pared  
o membrana (40), que es la superficie alejada del estaño -  
(11), está provista de un electrodo positivo que comprende  
un recubrimiento (41) de platino con el que se hace con-  
tacto eléctrico por medio de unos respectivos conductores  
15           (42).

          Alternativamente, las cavidades (33) pueden con-  
tener un metal en fusión tal como plata ó estaño que cons-  
tituye el electrodo positivo. Un gas purgador, por ejemplo  
hidrógeno, es pasado a través de cada cavidad (33) desde-  
20           unos respectivos colectores (43 y 44) a cada lado del baño  
bien sobre la superficie de los respectivos recubrimien-  
tos de platino (41) ó cuando las cavidades (33) contienen  
un metal en fusión, burbujeando el gas a través del metal.

25           En lugar de barrer el oxígeno desde las cavi-  
dades (33) por medio de hidrógeno pueden disponerse en las  
cavidades (33) unos electrodos de carbono para hacer con-  
tacto con el metal en fusión en las mismas, facilitando a  
su vez el metal un contacto eléctrico con las paredes ó -  
membranas (40).

30           El dispositivo de la figura 3 es más apropiado



1 que el de la figura 2 para utilizar en las zonas más ca-  
lientes del baño de estaño en fusión.

5 El voltaje aplicado entre los electrodos posi-  
tivo y negativo de cada probeta depende del grueso de la  
pared (10) o membrana (40) de la respectiva probeta y de  
la resistencia del material (por ejemplo zircona) de la pa-  
red ó membrana, siendo dependiente ésta última de la tempe-  
ratura de operación y del grueso de la pared ó membrana.  
10 Preferiblemente, la corriente suministrada a cada probeta  
es individualmente controlable por medio de una respectiva  
unidad de control (45). Tipicamente, la corriente electro-  
lítica total que fluye en el uso de cada cuba es de entre  
5 y 50 amperios.

13 En un dispositivo alternativo (que no se ilus-  
tra) el estaño en fusión puede ser circulado desde el baño  
a través de una cámara alejada del baño, conteniendo dicha  
cámara una probeta de acuerdo con el invento, por ejemplo  
de la clase descrita con referencia a la figura 1. Antes de  
recircular el estaño en fusión desde la cámara al baño, la  
20 temperatura del estaño es ajustada mediante adecuados me-  
dios de calentamiento para evitar el enfriamiento del esta-  
ño en fusión en el baño.

25 Cuando es aplicado para la eliminación de oxí-  
geno de baños de estaño en fusión usados para soportar vi-  
drio, el presente invento es particularmente adecuado para  
eliminar los últimos vestigios restantes de oxígeno despues  
de que la mayor parte del oxígeno ha sido barrida por al-  
gún otro método, por ejemplo mediante la adición de zinc ó  
plomo al estaño del baño.

30 Se apreciará que el presente invento es capaz

378766



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

de más amplia aplicación que la descrita con referencia a los dibujos. Además de para eliminar el oxígeno del metal en fusión, por ejemplo estaño, el aparato de acuerdo con el invento, tal como la probeta (10), puede ser utilizado para controlar el contenido de gas disuelto en un metal en fusión y por lo tanto el grado de oxidación del metal en fusión, tal como estaño ó una aleación de estaño que contiene agentes coloreadores del vidrio. La dirección de la corriente pasada a través de la pared de la probeta y la potencia de la corriente deben ser reguladas para ajustar el contenido de oxígeno del metal en fusión en el sentido deseado y en la cantidad deseada.

El invento puede tambien emplearse para la comprobación del contenido de oxígeno disuelto en un metal en fusión, por ejemplo para comprobar el contenido de oxígeno de un metal en fusión en un baño para permitir el control del grado de oxidación del metal y con ello el control de la fabricación del vidrio sobre el baño. Para este propósito una probeta, tal como la probeta (10) de la figura 1, es insertada en el metal en fusión a ser comprobado y un milivoltímetro de alta impedancia es conectado entre el electrodo (12) y el metal en fusión para medir la e.m.f. de la cuba galvánica constituida por la pared de la probeta. La e.m.f. de la cuba (E) está determinada por:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

en que R es la Constante Universal del Gas,  
 T es la Temperatura Absoluta,  
 F es la Constante de Faraday, y  
 a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub> son las actividades del oxígeno en los electrodos de la cuba, es decir, en las respectivas su-



1 superficies de la pared de la probeta.

5 Para expresar la e.m.f. (E) medida de la cuba en términos de concentración de oxígeno, es necesario suponer que las soluciones de oxígeno en el metal en fusión -  
5 (en este caso en el estaño) obedecen a la ley de Henry; - los datos publicados sobre la solubilidad del oxígeno en el estaño pueden entonces ser extrapolados a las temperaturas del orden de las que se tropiezan en un baño de estaño en fusión en la fabricación de vidrio (750°C a 1.100°C)  
10 para facilitar las curvas de calibración de las que pueda ser deducida la concentración de oxígeno.

15 Para la medición de la concentración de oxígeno en el metal en fusión es necesario mantener una concentración constante de referencia del oxígeno en la superficie de la pared de la probeta que no está en contacto con el metal. Esto se efectúa convenientemente circulando continuamente aire sobre tal superficie, por ejemplo a través del tubo 16.

20 Una probeta medidora de la concentración de oxígeno puede ser utilizada en un sistema de control para mantener automáticamente la concentración de oxígeno en un metal en fusión dentro de unos límites predeterminados. Así la e.m.f. facilitada por la probeta medidora de la concentración puede ser utilizada como una señal de control para  
25 controlar tanto la magnitud como la dirección de la corriente pasada a través de una o más paredes o membranas en aparatos tales como los descritos con referencia a las figuras 1 a 3 a fin de mantener la concentración de oxígeno en el metal dentro de una gama determinada.

30 En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

378766

6 MAY 1970



REIVINDICACIONES

1

1. Un método de controlar el contenido de oxígeno disuelto de un metal en fusión, que se caracteriza por establecer una cuba electrolítica con un electrolito en estado sólido comprendiendo una pared de un óxido refractario que tiene una sustancial conductividad para los iones de oxígeno, constituyendo el metal en fusión un electrodo y estando en contacto con una superficie de la pared, y estando el otro electrodo en contacto eléctrico con la otra superficie de la pared, pasándose una corriente eléctrica a través de la cuba de forma que los iones de oxígeno pasen a través de la pared, y regulándose la magnitud y la dirección de la corriente para controlar el contenido de oxígeno del metal en fusión.

5

10

15

2. Un método según la reivindicación 1, de comprobación del contenido de oxígeno disuelto en un metal en fusión que se caracteriza por mantenerse una concentración constante de referencia del oxígeno en la mencionada otra superficie de la pared y midiéndose la e.m.f. de la cuba entre el citado electrodo y el metal en fusión para producir una indicación de la concentración de oxígeno en el metal en fusión.

20

25

3. Un método según la reivindicación 2, que se caracteriza porque la concentración constante de referencia del oxígeno es mantenida en la referida otra superficie de la pared circulando continuamente aire sobre dicha superficie.

30

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN METODO DE CONTROLAR EL CONTENIDO DE OXIGENO DISUELTO"

378766



16 MAY

1

TO DE UN METAL EN FUSION".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 17 abril 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30

37 87 00



Fig. 1.

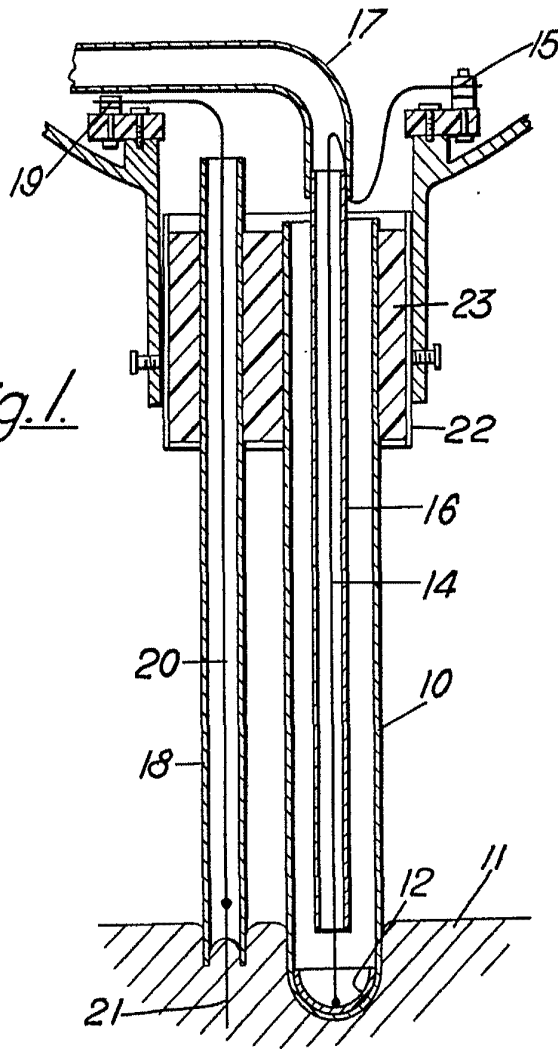
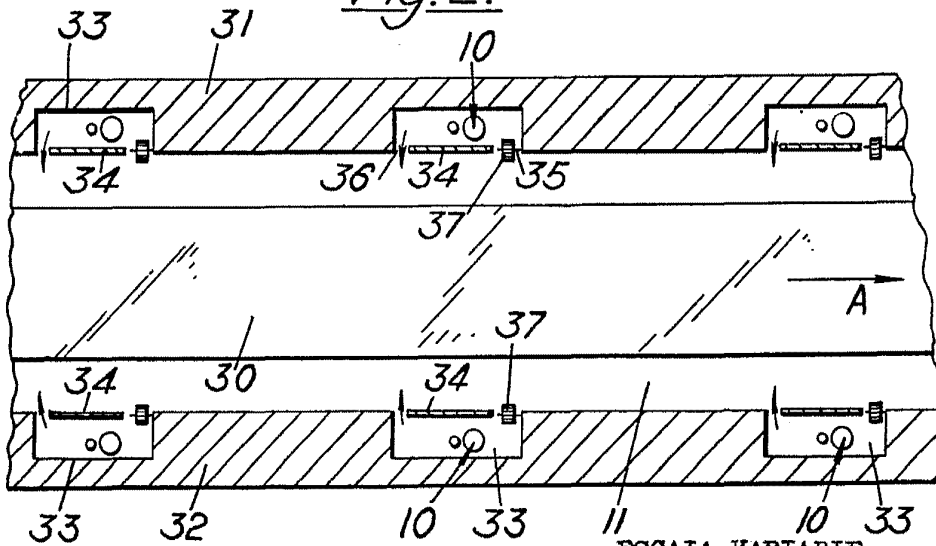


Fig. 2.



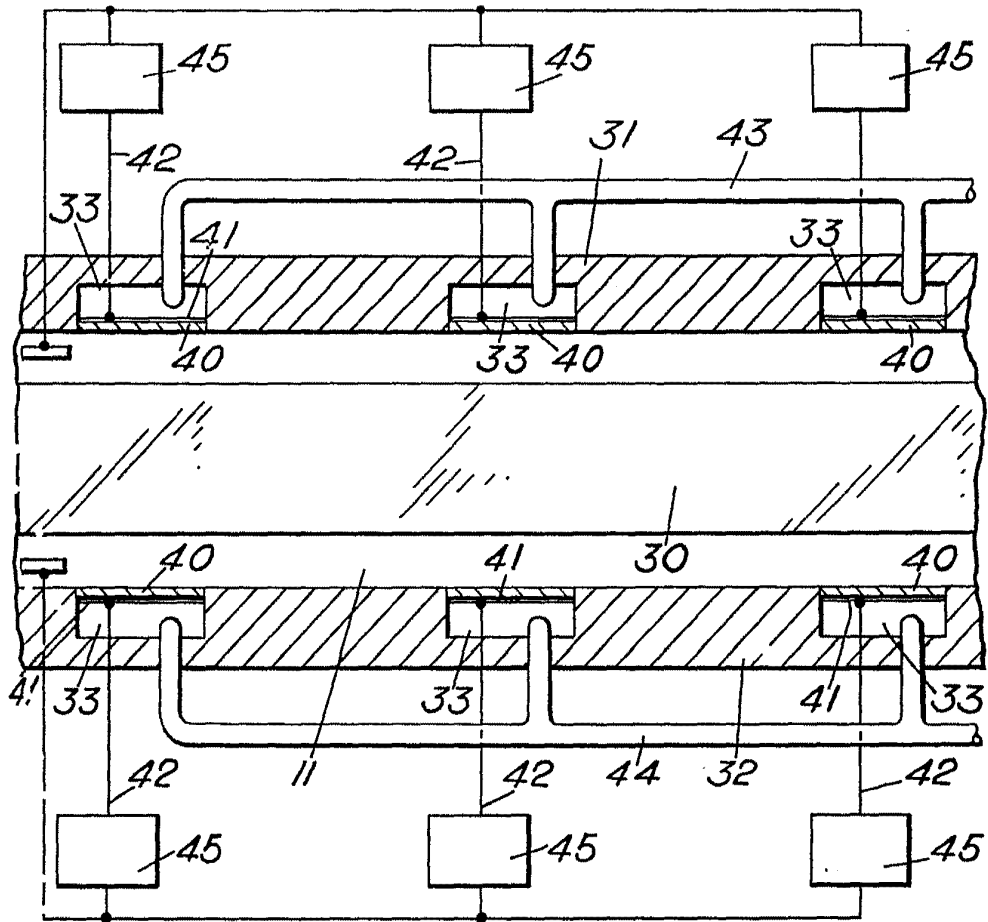
ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 abril de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.p.



*Fig. 3.*



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 abril de 1.970  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.